

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



Département du génie de l'environnement

Algérienne des Cuirs Et Dérivés

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

## **Transformation des déchets de cuir en fertilisant agricole**

Réalisé par :

**RAMDANI Narimane**

Sous la direction de

**M.KERCHICH Yacine**

MCA à l'ENP

Présenté et soutenu publiquement le 13 juillet 2022

Composition du jury :

Président

**Mme N.DJELLOULI**

MCB à l'ENP

Examineur

**Mr A. SELATNIA**

Professeur ENP

**ENP 2022**



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



Département du génie de l'environnement

Algérienne des Cuirs Et Dérivés

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

## **Transformation des déchets de cuir en fertilisant agricole**

Réalisé par :

**RAMDANI Narimane**

Sous la direction de

**M.KERCHICH Yacine**

MCA à l'ENP

Présenté et soutenu publiquement le 13 juillet 2022

Composition du jury :

Président

**Mme N.DJELLOULI**

MCB à l'ENP

Examineur

**Mr A. SELATNIA**

Professeur ENP

**ENP 2022**

## ملخص :

تهدف هذه الدراسة إلى توصيف سماد زراعي عضوي يتم الحصول عليه من المخلفات الصلبة للجلد المدبوغ بالكروم. عملية التحويل المستخدمة هي معالجة تحلل مائي مستدامة اقتصاديًا باستخدام الماء والضغط عالي السخونة. تم تمييز المنتج المتحلل بالماء للتحقق من المعلمات الفيزيائية والكيميائية المختلفة (درجة الحموضة ، الرطوبة ، إلخ). أظهر تحليل تركيبة المعادن الثقيلة والمغذيات أن السماد العضوي الذي تم الحصول عليه يتوافق مع المعايير الأوروبية. كانت تراكيز المعادن الثقيلة الموجودة في السماد أقل من الحدود التي حددتها المواصفة القياسية الأوروبية مما يؤكد إمكانية استخدامها كسماد بيئي.

## الكلمات المفتاحية:

تدوير - سماد - نفايات - إعادة تقييم النفايات - كروم - جلد - دباغة

## Abstract:

This study aims to characterize an organic agricultural fertilizer obtained from a solid waste of chrome-tanned leather. The transformation process used is an economically sustainable hydrolysis treatment using superheated water and pressure. The hydrolyzed product obtained was characterized to verify the various physico-chemical parameters (pH, humidity, etc.). Analysis of the heavy metal and nutrient composition revealed that the organic fertilizer obtained meets European standards. The concentrations of heavy metals found in the fertilizer were below the limits set by the European standard, which confirms the possibility of using it as an ecological fertilizer.

**Keywords:** Recycling – Fertilizer - Waste - Valorization – Chromium – Leather- Tannery

## Résumé :

Cette étude a pour but de caractériser un fertilisant agricole organique obtenu à partir d'un déchet solide de cuir tanné au chrome. Le procédé de transformation utilisé est un traitement par hydrolyse économiquement durable utilisant de l'eau surchauffée et de la pression. Le produit hydrolysé obtenu a été caractérisé pour vérifier les différents paramètres physico-chimiques (pH, humidité, ...). L'analyse de la composition en métaux lourds et nutriments a révélé que le fertilisant organique obtenu répond aux normes européennes. Les concentrations de métaux lourds trouvées dans l'engrais étaient inférieures aux limites fixées par le standard européen, ce qui confirme la possibilité de l'utiliser comme engrais écologique.

**Mots-clés :** Recyclage – Fertilisant – Déchet – Valorisation – Chrome – Cuir – Tannerie

## **Remerciements**

*Je tiens avant tout à remercier mon encadrant M.KERCHICH Yacine, Maitre de conférences classe « A » d'avoir accepté de m'encadrer dans la conception et l'élaboration de ce travail, et aussi pour le dévouement manifesté malgré toutes ses nombreuses occupations. En effet commencer ce projet n'était pas une tâche facile et je n'aurais pas tant réussi si je n'avais pas reçu ses conseils ainsi que sa force de persuasion.*

*Je souhaite également remercier chaleureusement Mme.DJELLOULI, Maitre de conférences « B » pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de juger et présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens aussi à exprimer ma très grande considération et mon profond respect à Mr.SELATNIA, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Mr.LAZIROU qui m'a donné la chance de travailler sur ce nouveau projet.*

*Mes remerciements vont à Mme.LAKAM, ingénieur du laboratoire d'environnement à la tannerie-mégisserie de Rouïba ainsi que tous ses autres collègues qui m'ont aidé durant mon stage.*

*Je remercie tous ceux qui m'ont apporté leurs sollicitudes de près ou de loin.*

## *Dédicaces*

*Au meilleur des pères et à ma très chère maman que j'aime énormément*

*Dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines m'ont permis de vivre ce jour.*

*A mes frères Cherif et Samy qui me soutiennent et m'encouragent à aller de l'avant.*

*A mes chères sœurs Celena et Louisa que j'aime plus que tout dans ce monde.*

*A mes tantes Loula et Karima merci pour votre support émotionnel.*

*A mon cher Imed qui m'a tant soutenu et qui a toujours cru en moi.*

*A Nassim, Badis et Samy qui n'ont jamais cessé de m'encourager et me conseiller.*

*A Hamza que je remercie tant pour sa présence et ses encouragements.*

*A Celia avec laquelle j'ai partagé des moments et des aventures inoubliables, Alger n'aurait pas eu  
la même valeur sans ta présence.*

*A ma copine de chambre Yasmine, merci d'être toujours là à m'écouter. Tu as rajouté du charme  
à 3 dernières années. Tu es formidable !*

*A tous mes chers Yousra, Wafâa, Izo, Kadi, Malika et Aicha qui ont fait de mon cycle à polytech  
une période mémorable, et à qui je souhaite plus de succès.*

## Table des matières

Liste des tableaux	_____	
Liste des figures	_____	
Abréviations	_____	
Introduction générale	_____	12
<b>CHAPITRE I</b>	<b>Généralités sur l'anatomie, composition chimique de la peau et le procédé de tannage</b>	<b>15</b>
I.1	Les différentes parties de la peau : _____	16
I.2	Anatomie et physiologie de la peau: _____	17
I.2.1	La peau : _____	17
I.3	Composition chimique de la peau : _____	20
I.3.1	L'eau : _____	20
I.3.2	Substances minérales : _____	20
I.3.3	Matière grasse: _____	20
I.3.4	Les protéines : _____	21
I.3.5	Les glucides : _____	25
I.3.6	Autre éléments: _____	26
I.4	Le procédé de fabrication du cuir : _____	26
I.4.1	Section rivière : _____	26
I.4.2	Section tannage : _____	29
I.4.3	Section corroyage-finissage : _____	30
I.5	Les déchets générés à l'usine : _____	32
I.5.1	Type de déchets : _____	32
<b>CHAPITRE II</b>	<b>Toxicité du chrome et tentatives de valorisations des déchets de cuir</b>	<b>35</b>
II.1	Le chrome : _____	36
II.2	Le Cr(III) en Cr(VI) : _____	36
II.3	La pollution causée par le chrome : _____	37
II.3.1	Action du chrome sur la flore microbienne et la faune du sol : _____	38
II.3.2	Action sur les végétaux : _____	38
II.3.3	Action sur la flore et la faune aquatique : _____	39
II.3.4	Action sur les micro-organismes : _____	40
II.4	Valorisation des déchets de la tannerie : _____	40
II.4.1	Matériaux de renfort (Synderme) : _____	40
II.4.2	Papier cuir : _____	40
II.4.3	Source de production de d'énergie : _____	40

II.4.4	Décontamination des eaux polluées par l'utilisation de déchets solides de tannage :	42
II.4.5	Produit absorbant pour le nettoyage des sols industriels :	42
II.4.6	Valorisation des déchets de cuirs dans le domaine de l'agriculture :	42
<b>CHAPITRE III</b>	<b>Méthodes de caractérisation</b>	<b>44</b>
III.1	Méthodes de caractérisation physico-chimique des déchets et de l'engrais :	45
III.1.1	Spectroscopie infrarouge :	45
III.1.2	La spectrométrie de fluorescence X :	47
<b>CHAPITRE IV</b>	<b>Matériels et méthodes expérimentales</b>	<b>49</b>
IV.1	Bilan de matières premières :	50
IV.2	Processus de transformation de cuir en engrais :	51
IV.3	Caractérisations des déchets de cuir et de l'engrais :	54
IV.3.1	Les échantillons utilisés pour l'analyse:	55
IV.3.2	Engrais obtenus par hydrolyse :	56
IV.3.3	Appareils d'analyse :	57
<b>CHAPITRE V</b>	<b>Résultats et discussions</b>	<b>59</b>
V.1	Bilan de matière :	60
V.2	Analyse infrarouge :	61
V.3	Analyse élémentaire des déchets solides tannés et du fertilisant agricole:	68
V.3.1	Analyse par spectrométrie de fluorescence X :	69
V.3.2	Analyse des nutriments	74
V.4	Etude technico-économique :	76
V.4.1	Terrain et constructions :	77
V.4.2	Equipements nécessaires : Les équipements nécessaires pour cette unité seraient : _	78
V.4.3	Matières premières et consommables :	79
V.4.4	Capacité de production :	79
V.4.5	Processus de fabrication :	79
V.4.6	Le marché et la clientèle :	79
V.4.7	Produits / Prix :	79
V.4.8	Schéma des investissements :	79
<b>Conclusion générale</b>		<b>82</b>
<b>Références bibliographiques</b>		<b>84</b>
<b>Annexes</b>		<b>90</b>

## **Liste des tableaux**

Tableau 1:Composition en acides aminés du collagène de la peau. [28].....	23
Tableau 2:Données techniques préalables à l'évaluation du bilan de matières premières disponibles .....	60
Tableau 3:Résultats d'analyse XRF. ....	72
Tableau 4:Norme française pour les teneurs en métaux lourds dans les composts en ppm [72]. ....	74
Tableau 5:Résultats de caractérisation du fertilisant agricole. ....	74
Tableau 6:Structure & coût des investissements du projet. ....	80
Tableau 7:La répartition des dépenses d'investissements du projet. ....	81

## Liste des figures

Figure 1 : Délimitation des zones caractéristiques de la peau des bovins [12]	16
Figure 2: Structure de la peau. [14]	17
Figure 3 : Représentation schématique d'une coupe transversale de l'épiderme [15]	18
Figure 4:Structure histologique de la peau ou du cuir (aperçu des parties éliminées et celle conservée lors du tannage) [18]	19
Figure 5:Structure de la kératine par microscope électronique à balayage [24]	22
Figure 6:Schéma de molécules de kératine. [24]	22
Figure 7:Structure du collagène par microscope électronique à balayage (A, B et C).	23
Figure 8:Les vingt acides aminés.	25
Figure 9:Rupture de la liaison soufre-soufre dans la liaison de la cystine de la kératine. [32]	27
Figure 10:Epilage-pellantage de la peau avec ajout de chaux hydraté $\text{Ca(OH)}_2$ et sulfure de Sodium $\text{Na}_2\text{S}$ .	27
Figure 11:Déchets générés lors de l'écharnage.	28
Figure 12:Peau à la fin des opérations de rivière.	28
Figure 13:Foulon utilisé pour le tannage du cuir.	30
Figure 14:Figure : Procédés de tannage et de finissage. [34]	31
Figure 15:Schéma des différents déchets générés lors de la fabrication du cuir- Cas de la filiale tannerie-mégisserie de Rouïba. [35] [36]	32
Figure 16:Diagramme potentiel pH [39]	37
Figure 17:Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge. [60]	46
Figure 18:Schéma de principe de l'ATR [62]	46
Figure 19: Déchets de cuirs tannés	51
Figure 20:Dérayures des peaux.	51
Figure 21:Sphère d'hydrolyse (réacteur).	52
Figure 22:Chargeur à polypes.	52
Figure 23:Four de dessiccation.	53
Figure 24:Broyeur tamiseur.	53
Figure 25: Schéma synoptique du procédé de fabrication de fertilisant agricole.	54
Figure 26:Dérayures de peaux tannées au Chrome.	55
Figure 27:Croutes tannées au Chrome.	55
Figure 28:Cuir fini face extérieure.	56
Figure 29:Cuir fini face intérieure.	56
Figure 30:Fertilisant agricole.	56
Figure 31:IRTF SHIMADZU IRTracer-100.	57
Figure 32:Spectromètre de fluorescence X portatif Thermo Scientific Niton™ XL3t XRF.	58
Figure 33:Spectre infrarouge des dérayures.	62
Figure 34:Spectre infrarouge du cuir fini face extérieure.	63
Figure 35:Spectre infrarouge du cuir fini face intérieure.	64
Figure 36:Spectre infrarouge de la croute tannée au chrome face extérieure.	65

## Listes des figures

---

Figure 37: Spectre infrarouge de la croute tannée au chrome face intérieure.	66
Figure 38: Spectre infrarouge de l'engrais.	67
Figure 39: Spectre de fluorescence X des dérayures.	69
Figure 40: Spectre de fluorescence X du cuir fini face extérieure.	70
Figure 41: Spectre de fluorescence X du cuir fini face intérieure.	70
Figure 42: Spectre de fluorescence X de la croute tannée au chrome.	71
Figure 43: Spectre de fluorescence X de l'engrais.	71
Figure 44: Plan d'aménagement du site d'exploitation.	78

### Abréviations

**ACED** : Algérienne des Cuirs Et Dérivés.

**ATR** : Réflexion Totale Atténuée.

**C/N** : Ratio Carbone/Azote.

**FTIR** : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**IR** : infrarouge.

**MEGA-SPA** : Mégisserie aurassienne de Batna-société par actions.

**NP** : Engrais binaire N et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**NPK**: Engrais ternaire N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et K<sub>2</sub>O.

**NT** : Azote total.

**pH** : Potentiel hydrogène.

**PK** : Engrais binaire P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et K<sub>2</sub>O.

**TAMEG-SPA**: Tannerie mégisserie de Rouiba-société par actions.

**TAFNA-SPA** : Unité de Ain Témouchent / société par actions.

**TAJ-SPA** : Tannerie de Jijel / société par actions.

**THP -Spa** : Tannerie de Djelfa.

**XRF** : La spectrométrie de fluorescence X.

## **Introduction générale**

### **Introduction générale :**

La fabrication du cuir est l'une des industries les plus répandues au monde. La production d'articles en cuir génère différents types de déchets solides et d'eaux usées [1]. En comparaison avec l'élimination des eaux usées de cuir, le traitement des déchets solides de cuir sont moins pris en charge et font l'objet d'intérêt particulier de la part des décideurs et des responsables scientifiques. Généralement, le traitement d'une tonne de cuirs/peaux salés humides peut produire environ 200 kg de cuir fini avec environ 350 kg de déchets solides non tannés, environ 250 kg de déchets solides tannés, environ 200 kg de déchets perdus dans les eaux usées [2]. Dans le traitement mondial du cuir, environ 6 millions de tonnes de déchets solides sont générés chaque année [3-5]. Cependant, des quantités énormes de polluants toxiques tels que les acides, les alcalins, les sels, les ions de métaux lourds sont contenus dans ces déchets solides de cuir, ce qui menacera sans doute l'environnement et la santé humaine. Par conséquent, il est urgent de développer des méthodes de traitement et de valorisation de ces déchets solides de cuir.

Sur la base des différentes procédures de traitement du cuir, plusieurs types de déchets solides de cuir sont générés par le tannage au chrome. Parmi ces derniers on trouve généralement les déchets solides non tannés, déchets solides de cuir contenant du chrome, déchets boues, déchets de cuir fini et déchets de cheveux. De nombreuses recherches sur le traitement ou l'utilisation de ces déchets solides de cuir ont été effectuées, telles que Rouse et al. ont développé des biomatériaux à base de kératine pour des applications biomédicales [6]. Sundar et al. ont examiné diverses méthodes de récupération et d'utilisation des déchets protéiques tannés au chrome provenant de la fabrication du cuir [7-8]. Jiang et al. ont discuté des principales réalisations dans le traitement des déchets solides de cuir, concernant le traitement des déchets solides tannés au chrome [9].

Parmi les méthodes existantes pour la valorisation des déchets solides de cuir, on trouve la technique d'hydrolyse qui est un traitement qui utilise soit des enzymes, des produits chimiques comme les acides (HCl, HCOOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), les bases (NaOH, KOH et CaO) ou de l'eau surchauffée qui est injectée dans le réacteur d'hydrolyse pour atteindre les conditions physiques souhaitées pour la fabrication d'un fertilisant agricole [10-11].

Dans notre présent travail, nous allons caractériser pour la première fois un fertilisant agricole qui sera fabriqué par l'unité de transformation de déchets solides de cuir en fertilisant agricole de l'entreprise ACED (l'Algérienne des Cuirs Et Dérivés) de Rouïba.

Ce travail est structuré en cinq chapitres. Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une

étude bibliographique sur le procédé de fabrication de cuir, l'anatomie et la composition chimique de la peau.

Dans le second chapitre, on a accordé une étude bibliographique sur la toxicité du chrome et on a détaillé les divers procédés de valorisation de déchets.

Dans le troisième chapitre, on a présenté quelques méthodes de caractérisation utilisées pour la caractérisation des déchets et du fertilisant.

Dans le quatrième chapitre, on a présenté le procédé de fabrication de l'engrais fertilisant ainsi que la méthodologie de caractérisation.

Le dernier chapitre a été consacré à l'interprétation des résultats suivie d'une étude technico économique du projet.

## **Partie 01**

### **Synthèse bibliographique**

# **CHAPITRE I Généralités sur l'anatomie, composition chimique de la peau et le procédé de tannage**

#### I.1 Les différentes parties de la peau :

Une fois séparée du corps de l'animal, la dépouille est appelée peau en poil. Tant qu'elle n'a pas subi de traitement conservateur, c'est une peau verte, brute, non transformée. La peau en poil présente deux faces :

- la face externe, ou côté poil (elle correspond au côté fleur sur le cuir fini) ;
- la face interne, ou côté chair.

Étalé après dépouillement, le cuir paré présente trois parties essentielles (Figure 1) :

- le collet : c'est la partie qui recouvre le cou de l'animal, il est représenté par le garrot sur le plan extérieur. Ce collet est d'une valeur irrégulière.
- le croupon et la culée : le croupon est représenté sur le plan extérieur par le dos, le rein, la hanche et la croupe. La culée est représentée par la queue. Du point de vue de la qualité, le croupon constitue la partie la plus précieuse du cuir dans l'industrie du tannage. C'est la portion la plus épaisse, la plus résistante et la plus dense ;
- les flancs et les pattes : c'est la partie qui recouvre de ventre de l'animal, elle manque d'homogénéité et de fermeté, c'est la moins importante.[12]

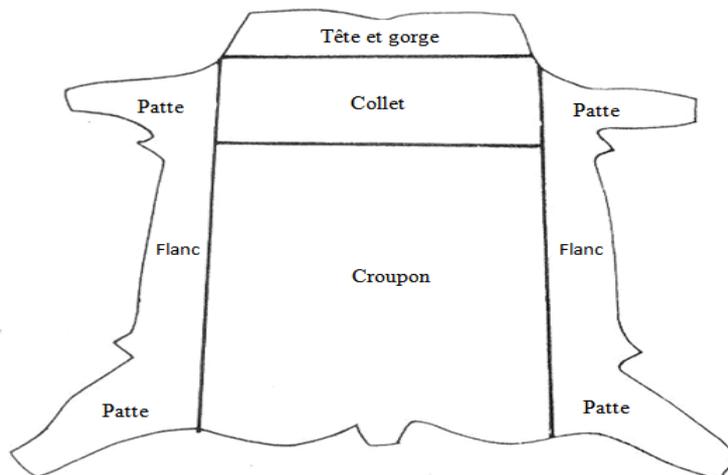


Figure 1 : Délimitation des zones caractéristiques de la peau des bovins [12]

#### I.2 Anatomie et physiologie de la peau:

##### I.2.1 La peau :

La peau est composée de trois couches superposées ; de l'extérieur vers l'intérieur, l'épiderme, le derme et l'hypoderme (figure 2).

La peau renferme également des annexes cutanées représentées par les glandes et les phanères. Il existe deux sortes de glandes : les glandes sudoripares excréant la sueur et les glandes sébacées excréant le sébum, alors que les phanères sont les poils et les ongles [13].

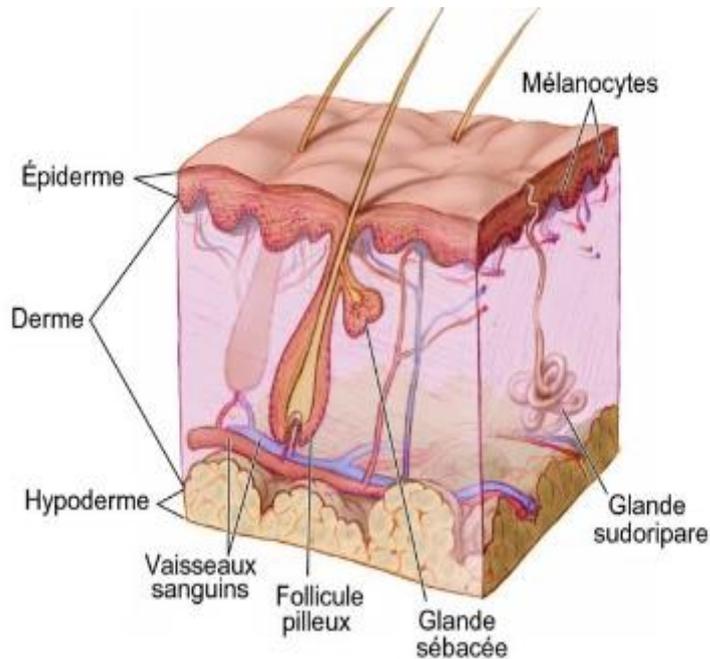


Figure 2: Structure de la peau. [14]

##### I.2.1.1 Epiderme :

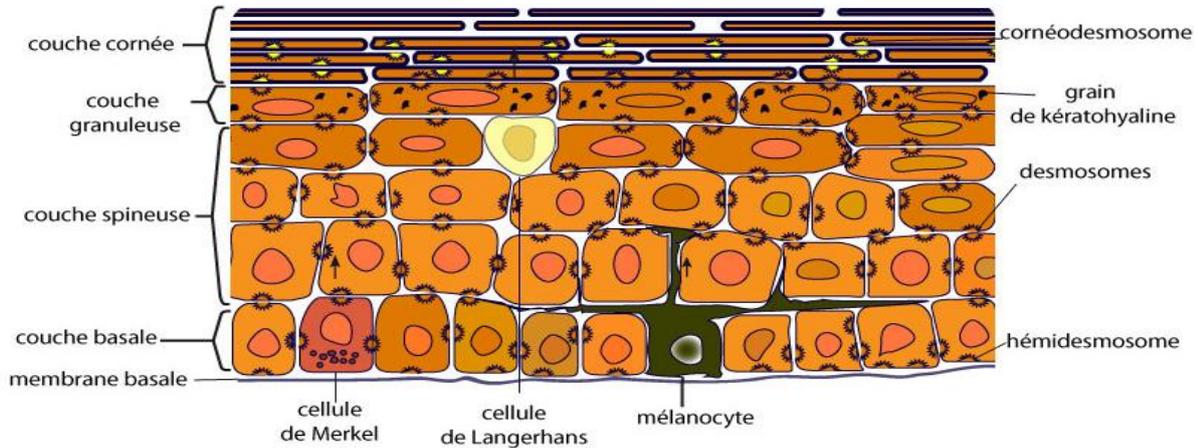
L'épiderme est la couche superficielle de la peau, il n'est pas vascularisé (contrairement au derme) mais il est innervé. Il est constitué de 4 types cellulaires : Les Kératinocytes représentent 80 % de l'ensemble des cellules épidermiques, les 20 % d'autres cellules sont dispersées entre les Kératinocytes. Ce sont les Mélanocytes, les cellules de Langerhans et les cellules de Merkel.

L'épiderme est recouvert d'un film de surface, «le film hydrolipidique" constitué principalement de lipides et d'eau jouant un rôle dans l'hydratation, la protection, l'aspect et l'odeur. En moyenne son épaisseur est d'environ 0,10 mm mais varie selon les zones du corps [13].

La kératine est très sensible à l'action des solutions alcalines qui la dissolvent, mais l'activité de ces solutions est moindre sur la kératine dure : poils, sabots, ongles... que sur celle de formation

### Généralités sur l'anatomie, composition chimique de la peau et le procédé de tannage

récente (couches profondes de l'épiderme). Cette propriété est employée pour l'épilage, opération importante du pré tannage. L'épiderme est totalement éliminé avant le tannage au cours des opérations d'épilage. [12]



**Figure 3 : Représentation schématique d'une coupe transversale de l'épiderme [15]**

#### I.2.1.2 Derme :

Le derme est le plus souvent la partie la plus épaisse de la peau. Il lui confère sa résistance à la traction, son élasticité et ses propriétés de cicatrisation. Il est également indispensable à l'épiderme, dont il assure notamment la nutrition. [12].

Comme tout tissu conjonctif, le derme est composé de fibres (collagène, réticuline et élastine), de cellules conjonctives et de substance fondamentale. Cependant, il contient en plus des structures d'origine épidermique invaginées dans le derme (« annexes pilo-sébacés ») : les follicules pileux, poils, des vaisseaux sanguins et lymphatiques, des nerfs [16].

Les fibres de collagène constituent 90 % des fibres du derme. Ils sont très fins au voisinage de l'épiderme et vont en grossissant dans la profondeur du derme. Le collagène a la propriété particulière d'absorber des colloïdes (tannins, sel d'alumine...) et donne sa consistance au cuir. Les fibres de collagène ont aussi la propriété de se gonfler sous l'action des acides et des bases dilués, provoquant ainsi l'éclatement de la gaine de Henlé qui les entoure ; elles se dissocient en fibrilles sous l'action de substances tannantes [17]. Le collagène, la kératine et l'élastine sont des albuminoïdes, c'est-à-dire des protéines.

En raison de ces caractéristiques, le derme constitue la principale matière première en tannerie. Les opérations préliminaires consistent à le séparer des autres éléments secondaires. [12]

I.2.1.3 Hypoderme:

L'hypoderme est la couche la plus profonde de la peau ; ses limites avec le derme sont souvent difficiles à déterminer avec précision, car il existe une continuité des fibres de collagène et des fibres élastiques entre ces deux couches.

L'hypoderme est composé de tissu conjonctif lâche ; il contient des adipocytes, cellules rondes au cytoplasme très réduits, au noyau repoussé en périphérie par la présence d'une volumineuse vacuole lipidique. Cette vacuole est dite « optiquement vide » à l'examen microscopique, car les lipides qui la composent sont dissous au cours de la préparation histologique classique.[16]

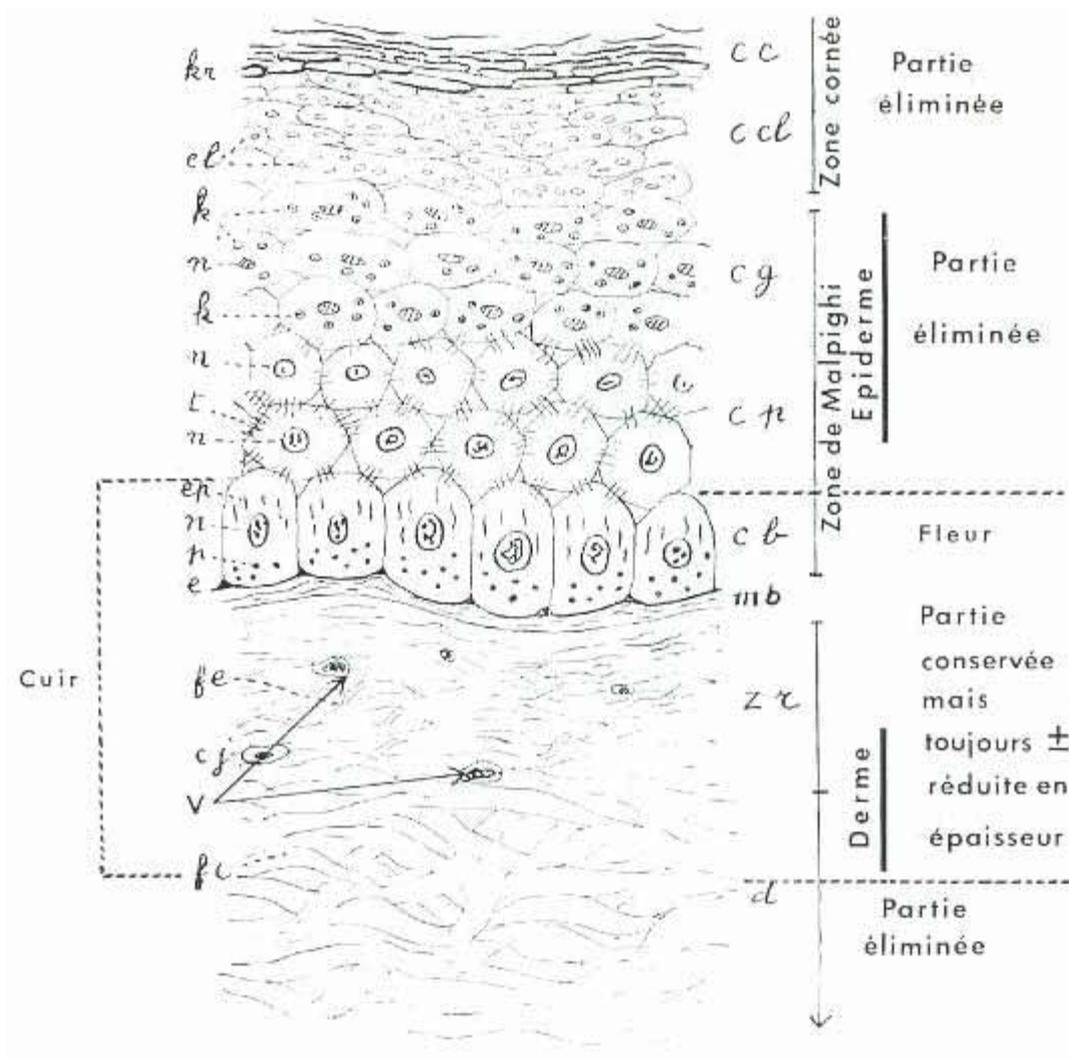


Figure 4: Structure histologique de la peau ou du cuir (aperçu des parties éliminées et celle conservée lors du tannage) [18]

### Généralités sur l'anatomie, composition chimique de la peau et le procédé de tannage

EPIDERME : **mb**, membrane basale – **cb**, cellules basilaires – **cp**, cellules polyédriques – **cg**, cellules granuleuses – **ccl**, cellules de la couche claire – **cc**, cellules de la couche cornée – **e**, épines d'engrènement – **p**, grains de pigment – **n**, noyaux – **ép**, épidermofibrilles – **t**, tonofibrilles – **k**, keratohyaline – **el**, éleidine – **kr**, kératine.

DERME : **zr**, zone réticulaire – **d**, derme proprement dit – **fe**, fibres élastiques – **fc**, fibres conjonctives – **cj**, cellules conjonctives – **v**, vaisseaux.

### I.3 Composition chimique de la peau :

#### I.3.1 L'eau :

La répartition de l'eau n'est pas uniforme sur toute la peau, elle est de 20 % dans l'épiderme, 50 % renfermée dans le derme, et 30 % dans l'hypoderme.

Dans le derme, cette eau existe sous différentes forme :

- ✓ **L'eau liée** : ou eau de constitution. Combinée aux molécules protéiques par liaisons hydrogène principalement, difficile à éliminer.
- ✓ **L'eau de solvatation** : qui forme des solutions colloïdales épaisses (gel protéique complexe).
- ✓ **L'eau libre** : ou de capillarité. Elle imprègne la peau et s'introduit dans les espaces inter fibrillaires de la peau. [19, 20]

#### I.3.2 Substances minérales :

Le pourcentage de matières minérales peut atteindre 2 %, en général, il est inférieur à 1 %.

Les principales matières minérales sont : la silice (SiO<sub>2</sub>), l'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde ferrique (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de magnésium (MgO), ainsi que des chlorures, sulfates et des phosphates. [19, 20]

#### I.3.3 Matière grasse:

On a 2 à 6% dans les bovins et veaux, 2 à 10% pour les chèvres et 5 à 30% pour les moutons.

La teneur en lipides varie dans de fortes proportions, suivant l'espèce, l'âge, le sexe et surtout le mode d'élevage.

De plus, sur une même peau, la teneur varie d'une région à une autre. Ce sont généralement des esters (combinaison d'acide gras organique à un alcool).

### Généralités sur l'anatomie, composition chimique de la peau et le procédé de tannage

Nous retrouvons des triglycérides, soit homogène (fonction alcool estérifiées par des acides différents).

Des stérols de type cholestérol ou des hétérolipides type phospholipides ou lécithine peuvent éventuellement exister.

On distingue d'un part, les matières grasses libres et extractibles directement aux solvants et, d'autre part, les matières grasses liées non extractibles directement au solvant. [19, 20]

#### I.3.4 Les protéines :

##### I.3.4.1 Les kératines :

Elles constituent l'épiderme et la production épidermique, poil ou laine, sabot, cornes, ongles, griffes

On retrouve toujours les mêmes acides aminés, leur pourcentage varie, ainsi que le degré de polymérisation, qui dépend du rôle que la kératine va jouer sur l'animal vivant.

La teneur en cystine, principal acide aminé de la kératine est élevée (16% pour la laine), on trouve également de tyrosine. Ces deux protéines n'existent pratiquement pas dans le collagène.

Les principales kératines susceptibles d'être récupérées sont essentiellement : les poils, les sabots, les cornes et surtout la laine et sa production (la toison de laine peut représenter de 10 % à 50 % du poids de la Peau sèche. [21, 22, 23]

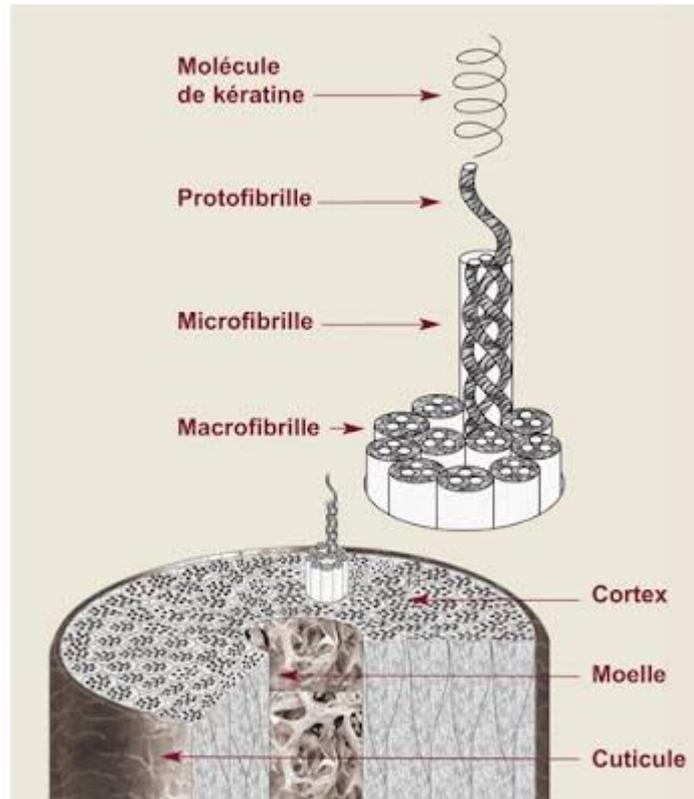


Figure 5: Structure de la kératine par microscope électronique à balayage [24]

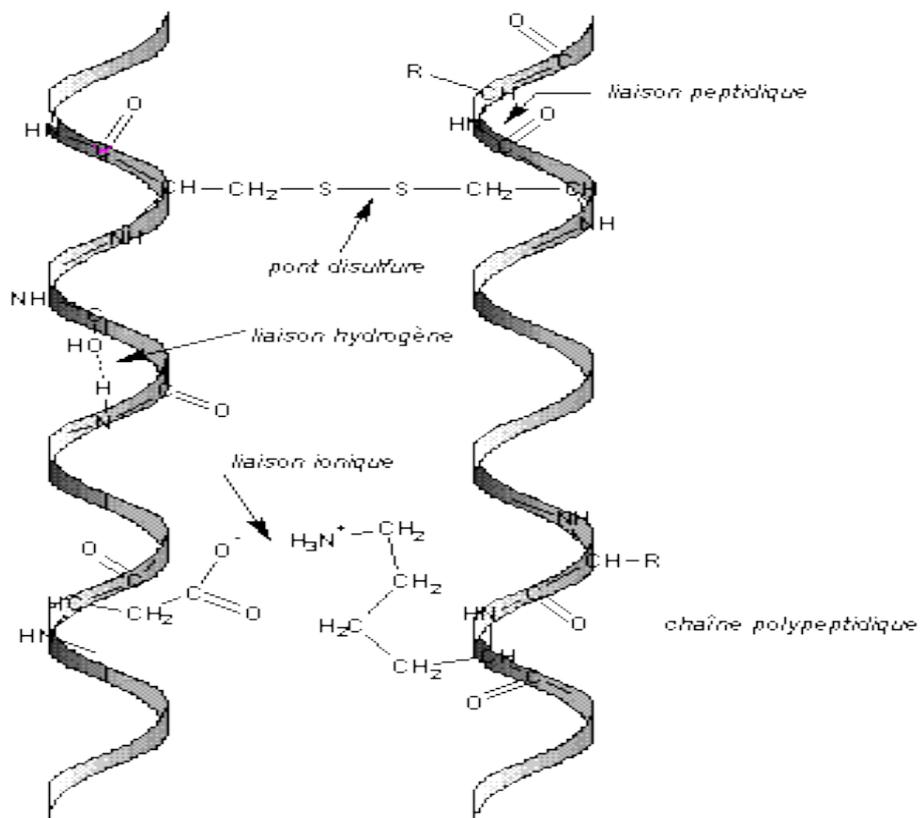
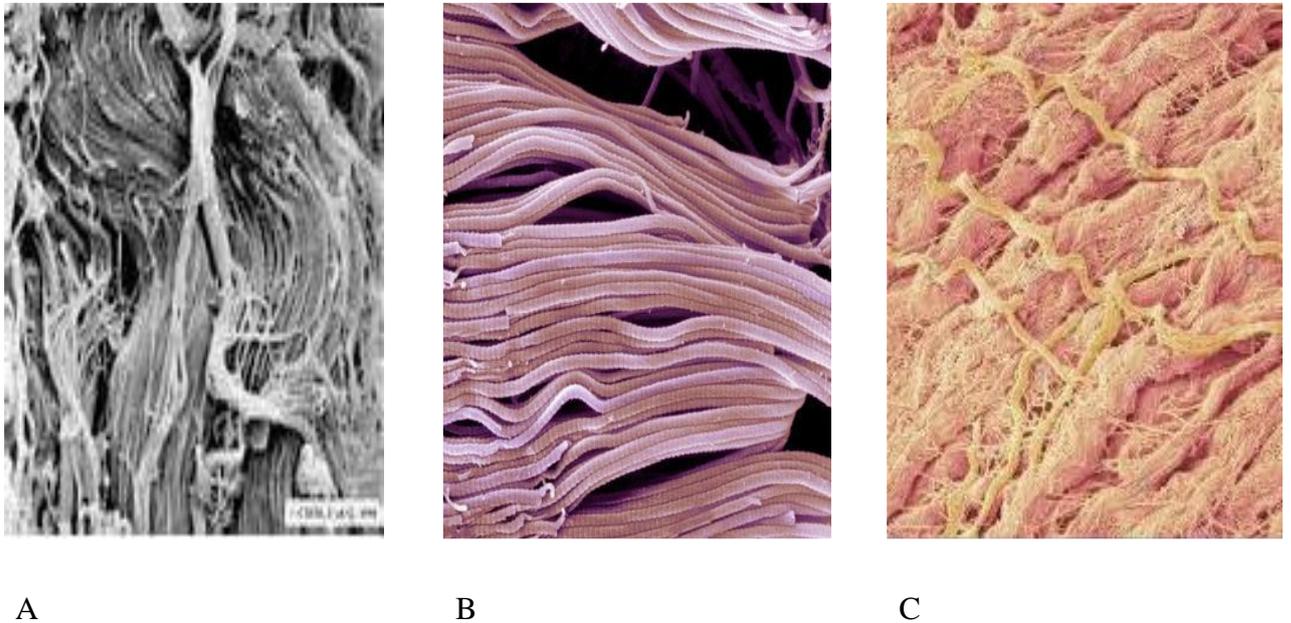


Figure 6: Schéma de molécules de kératine. [24]

**I.3.4.2 Le collagène :**

C'est une substance biologique présente chez tous les animaux multicellulaires et elle est la protéine la plus abondante dans les vertèbres. [21, 22, 23]

La structure du collagène par microscope à balayage électronique est illustrée dans la figure 7.



**Figure 7:Structure du collagène par microscope électronique à balayage (A, B et C).**

**A :** Fibres de collagène [25]

**B :** Faisceaux de collagène de la délicate connective-tissue endoneurium [26]

**C :** Collagène tissulaire [27]

❖ **La composition chimique du collagène :**

Le collagène constitutif du derme de la peau a une composition en acides aminés particulière. Près d'un tiers des résidus sont de la glycine ; en outre environ 15 à 30 % des résidus sont de la proline et de l'hydroxyproline, le reste est représenté par d'autres résidus d'acides aminés [28][22]

Des chercheurs ont étudié la composition qualitative et quantitative en acides aminés des protéines de la peau, voir tableau 1. [28, 22,29]

**Tableau 1:Composition en acides aminés du collagène de la peau. [28]**

Acides aminés	(% en mole)
Glycine	32,7
Hydroxyproline	8,6

## Chapitre 01

### Généralités sur l'anatomie, composition chimique de la peau et le procédé de tannage

Proline	<b>13</b>
Alanine	<b>11,4</b>
Arginine	<b>5,2</b>
Aspartique	<b>4,5</b>
Glutamique	<b>7,5</b>
Histidine	<b>0,5</b>
Isoleucine	<b>1,2</b>
Leucine	<b>2,5</b>
Lysine	<b>2,8</b>
Méthionine	<b>0,6</b>
Phénylalanine	<b>1,3</b>
Serine	<b>3,1</b>
Thréonine	<b>1,6</b>
Tyrosine	<b>0,4</b>
Valine	<b>2,3</b>
Tryptophane	<b>-</b>

Le collagène de la peau, est formé essentiellement de l'enchaînement de 17 acides aminés (le tryptophane, cystine et la cystéine) y sont absents. Voir figure 8. [28].



### Généralités sur l'anatomie, composition chimique de la peau et le procédé de tannage

%. Ces glucides sont principalement du glucose, du galactose et une très petite quantité d'hexosamine à 0,1 %. [19]

#### I.3.6 Autre éléments:

Il est important de noter l'absence de lipides. Par micro incinération, on relève dans les fibres du collagène des quantités notable de cendres bleues (Na et K) et l'absence de Ca et Mg. [19]

#### I.4 Le procédé de fabrication du cuir :

Le processus consiste en une suite d'opérations chimique et mécanique complexes, parmi lesquelles il faut distinguer l'étape fondamentale du tannage qui donne au cuir sa stabilité et ses propriétés essentielles qui s'effectuent par des tannins.

La fabrication du cuir comporte trois phases: le travail de rivière, le tannage et le corroyage-finissage. Pour ce dernier, on a recours à diverses opérations mécaniques pour façonner et lisser le cuir et à des traitements chimiques pour le teindre, le graisser, l'assouplir et lui appliquer un fini de surface. [30]

##### I.4.1 Section rivière :

C'est la préparation de la peau brute au tannage, qui comprend une suite d'opérations destinées à éliminer les parties de la peau non utilisées dans la transformation en cuir. [31]

Ce travail de rivière consiste en une étape de rognage où la peau est débarrassée des extrémités inutiles, puis en étape de trempe où la peau reprend l'eau qu'elle a perdue au cours de la conservation et d'éliminer les impuretés, souillures, etc. [31]

Viens ensuite l'épilage-pelanage, où l'on procède à l'élimination des poils en utilisant de la chaux  $\text{Ca(OH)}_2$ , sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}$  (réducteur) ou d'autres produits épilatoires. Ce traitement chimique réduit les ponts disulfures des cystines composant la kératine. La figure 9 montre l'effet des produits épilatoire sur la cystine.

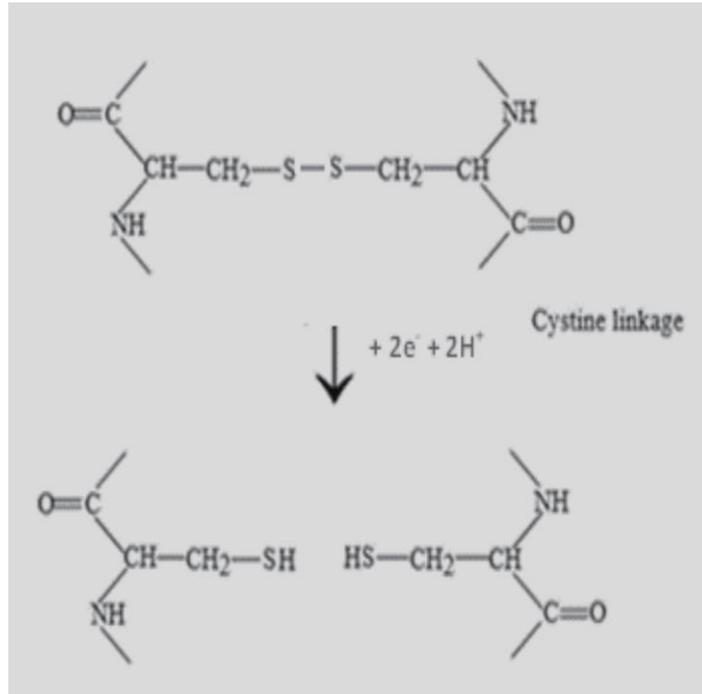


Figure 9: Rupture de la liaison soufre-soufre dans la liaison de la cystine de la kératine. [32]

Puis, l'écharnage ou le dégraissage qui permet de retirer le tissu sous cutané, les graisses naturelles de la peau à l'aide de rouleaux coupants.



Figure 10: Epilage-pellantage de la peau avec ajout de chaux hydraté  $Ca(OH)_2$  et sulfure de Sodium  $Na_2S$ .



**Figure 11: Déchets générés lors de l'écharnage.**



**Figure 12: Peau à la fin des opérations de rivière.**

#### I.4.2 Section tannage :

Le tannage a pour effet de stabiliser les fibres de collagène grâce aux agents tannants de telle manière que les peaux deviennent insensibles à la putréfaction ou à la décomposition [33].

Au début on procède au déchausage par l'ajout des sels d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ou  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  ou d'acides et d'enzymes spécifiques, cette étape a pour but l'élimination de la chaux résiduelle qui s'est incorporé dans la peau pendant le pelanage et pour assouplir la peau en détruisant ses fibres.

✓ Le déchausage se poursuit d'une action biochimique qui décompose les fibres élastiques par action enzymatique de la trypsine. cet étape appelé confitage favorise la souplesse du cuir.

✓ L'étape du picklage ou les peaux sont aciduler (pH entre 2,5-3) viens avant le tannage pour laisser les tannins pénétrer facilement dans la peau, mais aussi pour la conservation des peaux. A cette étape les peaux sont toujours putrescibles. Le picklage est fait à l'aide d'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ) et d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

✓ Le tannage peut se faire de deux façons façon différentes : végétale ou minérale.

⇒ Le tannage végétal est une pratique très ancienne, et les tannins utilisés sont à base de bois, écorces d'arbre, ou de feuilles.

⇒ Pour le tannage minéral, le tannin utilisé est le sel de chrome il y'a donc la création des complexes chrome/collagène. Ce type de tannage est un processus qui permet de produire un cuir de bonne qualité dans un temps court.

Les foulons de tannage sont illustrés dans la figure 13.



**Figure 13:Foulon utilisé pour le tannage du cuir.**

#### **I.4.3 Section corroyage-finissage :**

Après le tannage, le cuir est stabilisé et imputrescible subit les phases de corroyage et finissage, dans le but de le rendre travaillable et commercialisable.

- ✓ La première étape consiste à l'essorage du cuir pour éliminer la surcharge d'eau.
- ✓ Puis viens le refendage ou les cuirs épais peuvent être divisés en deux parties : un cuir (coté fleur) et une croute de cuir (coté chair).
- ✓ L'épaisseur du cuir est ensuite égalisée par dérayage.
- ✓ Pour simplifier l'infiltration il faut abaisser le pH jusqu'au environ de 5 des produits par la neutralisation à l'aide de formiate et de bicarbonate de sodium.
- ✓ Ensuite, le cuir est teint. Leur but est de colorer le cuir en attachant chimiquement des colorants aux fibres de collagène.

A l'issue de ces traitements chimiques, le pH du cuir est descendu à 2,5 afin de fixer les substances ayant pénétré la peau lors du traitement de corroyage.

A la fin, le cuir possède toutes ses caractéristiques finales (souplesse, épaisseur, densité de fibres, etc.), mais est rarement vendu tel quel. Une dernière étape de finition est effectuée pour compléter et protéger optiquement la surface du cuir. Par exemple, il existe de nombreux types de finitions, telles que le polissage mécanique, le lissage et le grainage, ainsi que l'enduction et le vernissage avec des polymères synthétiques.

Généralités sur l'anatomie, composition chimique de la peau et le procédé de tannage

Le logigramme suivant résume les étapes de fabrication les plus importantes pour le cuir :

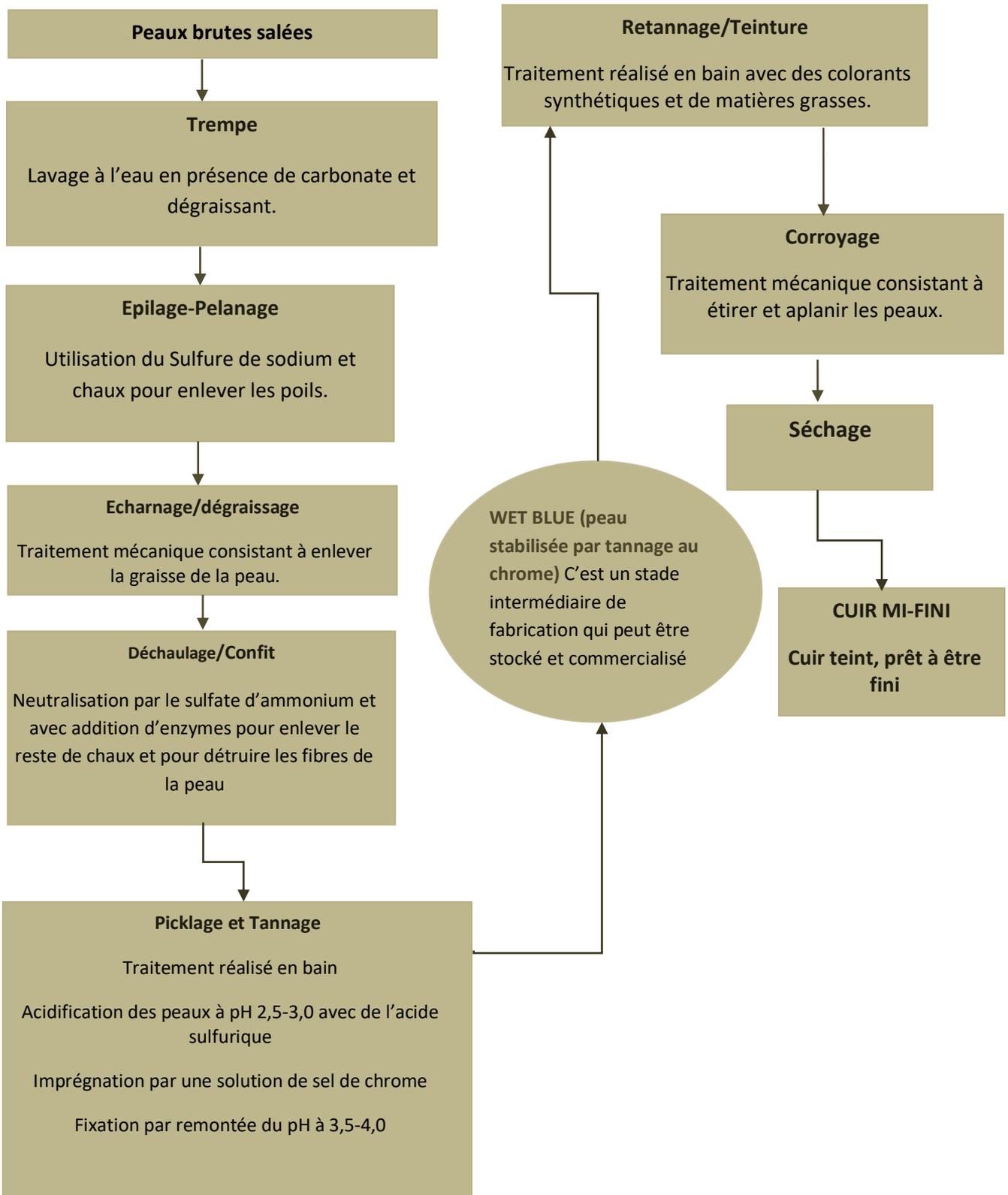


Figure 14:Figure : Procédés de tannage et de finissage. [34]

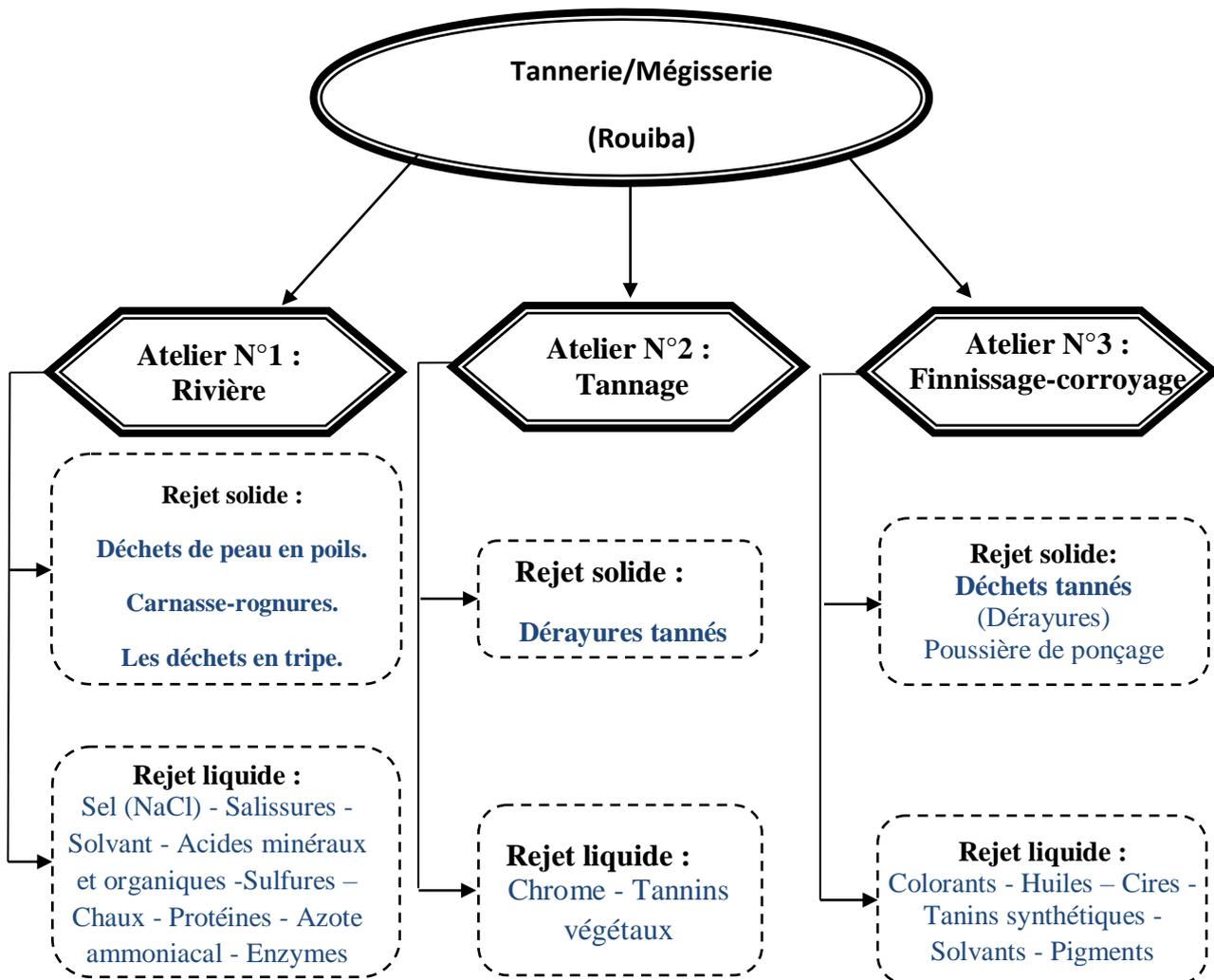
**I.5 Les déchets générés à l'usine :**

Au travers nos recherches, nous avons toujours rappelé l'importance de la quantité de déchets générés par les usines de tannage. Cependant, ce n'est qu'une réalité née de diverses observations sur le terrain. Pour atteindre ces objectifs, il est également nécessaire de prédéterminer les types de déchet existant dans chaque partie du processus de tannage des peaux.

**I.5.1 Type de déchets :**

A leur arrivée en usine, toutes les peaux subissent une opération de découpe qui consiste à retirer les périphériques inutilisables.

Au cours du processus de fabrication du cuir, de nombreux déchets sont mis en suspension dans des solides ou des effluents et rejetés.



**Figure 15:Schéma des différents déchets générés lors de la fabrication du cuir- Cas de la filiale tannerie-mégisserie de Rouïba. [35] [36]**

#### I.5.1.1 Déchets solides non tannés :

Avant l'opération de tannage, la peau subit de nombreux processus mécaniques et chimiques qui produisent des déchets solides.

#### I.5.1.2 Déchets générés lors d'opérations chimiques :

##### ⇒ **Opération de trempe :**

La première opération chimique consiste à réhumidifier la peau à l'aide d'une machine à tremper (rouleau, couturière ou bassine). Après un certain temps, l'eau est rejetée dans toute la masse, ainsi que tous les solides en suspension et les fragments de laine et de cheveux.

##### ⇒ **Opération du pelain :**

Au cours du pelage, toute la laine des chèvres et des vaches est chimiquement détruite sous forme de petits morceaux, et la majeure partie de la laine restant sur la peau est en suspension dans les eaux usées et rejetée. De même, une quantité non négligeable de graisse de la peau est saponifiée à pH = 12-13 lors de l'exfoliation puis excrétée dans les eaux usées.

Le solvant du cuir (en particulier du mouton) élimine la majeure partie de la graisse restant dans le cuir et la draine dans les eaux usées. Ces graisses et les solvants utilisés peuvent être récupérés.

#### I.5.1.3 Les déchets générés après tannage (opérations mécaniques) :

##### ⇒ **Refendage – Dérayage :**

Le fendage est le sciage de cuir épais (en particulier de bovins) pour obtenir deux épaisseurs de cuir, une fleur et une croute.

Ces deux parties sont soumises à l'opération d'échantillonnage qui consiste à supprimer les bords trop fins dus à l'irrégularité de l'épaisseur de la peau.

Le dérayage, quant à lui, est l'égalisation de l'épaisseur du cuir (fleur et croute). Les déchets de cuir tanné sont générés sous forme de copeaux ou de "dérayures".

##### ⇒ **Ponçage :**

Ce processus est souvent effectué pour améliorer la surface de la chair du cuir. Il consiste à enlever l'excédent de cuir présent dans les zones épaisses sous forme de poudre abrasive (même sous forme de poussière sèche est rejetée).

##### ⇒ **Echantillonnage sur stain et sur cuir fini :**

### **Généralités sur l'anatomie, composition chimique de la peau et le procédé de tannage**

Le cuir est échantillonné avant sa mise sur le marché pour améliorer son apparence extérieure en éliminant les débris de cuir qui dépassent.

Tous ces déchets sont ajoutés au lot de déchets solides de la tannerie. Les déchets solides tels que les dérayures et les déchets de croutes tannés ont été recyclés et industrialisés.[37]

#### **Conclusion :**

Les déchets de cuir tanné au chrome sont rejetés en grand nombre. Par conséquent, ils représentent une menace réelle pour l'environnement et la santé humaine. Au cours des dernières décennies, de nombreuses recherches ont été menées sur la toxicité du chrome de ces déchets avec du chrome.

Le chapitre suivant est consacré à la présentation des résultats importants de l'étude de la toxicologie des déchets de cuir, ce qui peut constituer un débat indéniable sur l'introduction de nouvelles méthodes de traitement pour ces derniers.

## **CHAPITRE II Toxicité du chrome et tentatives de valorisations des déchets de cuir**

#### **Introduction :**

La tannerie d'une manière générale, est basée sur un processus de fabrication comportant des opérations chimiques et mécaniques qui servent à préparer la peau à une opération principale qui est le tannage et qui consiste en une combinaison du collagène de la peau avec des agents tannants (organiques ou minéraux) ; les plus anciens étant les produits naturels (écorces de chênes, mimosa, québracho, châtaignier, etc.)..

A partir du 19<sup>ème</sup> siècle, le développement de la chimie donne lieu à la mise au point du tannage au chrome minéral. [37]

#### **II.1 Le chrome :**

Le chrome a un poids moléculaire de 52 gr/mol. La plupart des ses composés sont des solides à la température ambiante, il existe sous forme métallique (valence 0), avec des valences pouvant varier de 2+ à 6+, cependant seuls le trivalent (3+) et l'hexavalent (6+) se rencontrent fréquemment. [38]

#### **II.2 Le Cr(III) en Cr(VI) :**

Le chrome existe sous plusieurs degrés d'oxydation, dont le chrome trivalent utilisé dans le processus de fabrication du cuir et le chrome hexavalent issu du premier, suite à une réaction d'oxydation. De nombreux équilibres d'oxydations sont possibles pour passer d'une forme à l'autre selon le diagramme potentiel pH décrit en figure ci-dessous. [39]

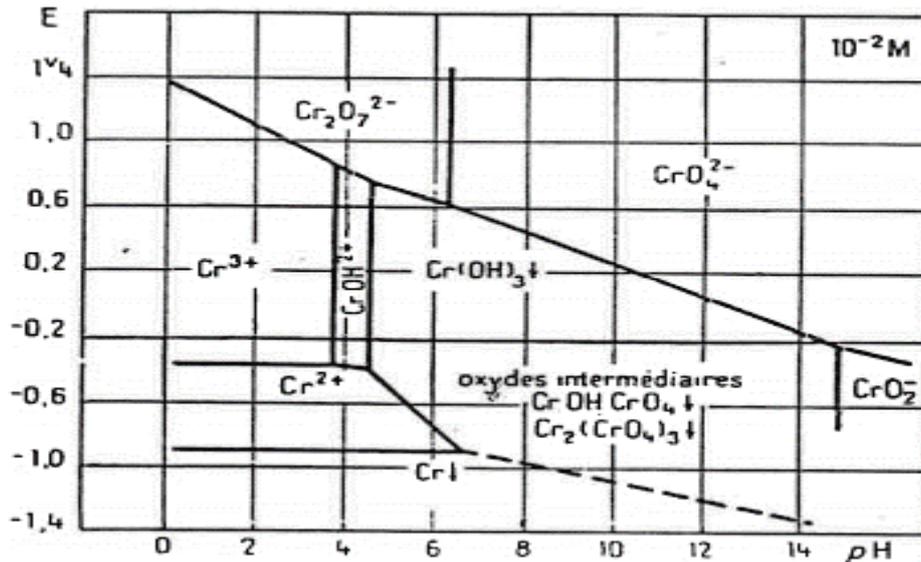


Figure 16: Diagramme potentiel pH [39]

Le chrome hexavalent est le produit de la réaction d'oxydoréduction suivante :



Le pH joue un rôle important et est contrôlé tout au long du processus de fabrication du cuir. En particulier, à la fin du processus, où le pH final du cuir est descendu en dessous de 4 pour fixer tous les produits chimiques (chrome, tanins, colorant..) qui ont pénétré dans le cuir. Cette dernière opération est souvent préconisée pour diminuer la formation de chrome hexavalent.

La quantité totale de chrome présente dans le cuir est le chrome total, qui inclut la forme trivalente et hexavalente.

Une étude explique que les liaisons entre le chrome trivalent et les chaînes peptidiques du collagène semblent être suffisamment fortes pour ne pas être dégradées dans la réaction d'oxydation. Parallèlement, elle met en évidence que la fraction du chrome trivalent non fixée sur les fibres de collagène, appelée chrome extractible, pourrait favoriser la formation du chrome hexavalent dans le cuir. [40]

### II.3 La pollution causée par le chrome :

Le chrome est largement utilisé dans l'industrie du cuir (tannerie) [41]. Ce type d'activité est susceptible d'engendrer la pollution des sols et des eaux des sites industriels eux - même mais aussi des zones avoisinantes qui sont généralement des zones habitables ou des points de captage d'eau potable.

Lorsqu'il est sous la forme trivalente, le chrome présente une toxicité relativement faible et est très peu mobile. C'est son état le plus stable. Par contre, sous la forme hexavalente, le chrome présente une toxicité très importante (cancers, apparition de phénomènes allergiques, ulcération des muqueuses) [41] et une très grande solubilité qui lui confère une très grande mobilité en milieu aqueux [42].

#### **II.3.1 Action du chrome sur la flore microbienne et la faune du sol :**

Des études ont montré que la flore microbienne est peu touchée par le chrome. Par contre, la nitrification serait ralentie à partir d'une dose de 0,1 mg/kg de sol [43].

D'autres tests ont montré que des teneurs en chrome (III) de 50 micromoles pour 10 g de sol provoquent en moyenne 80,7 % d'inhibition de la nitrification [44].

Concernant la faune du sol, une étude portant sur le comportement des vers de terre montre que ces derniers survivent à une concentration limite de 100 ppm de chrome(III) dans leurs intestins. [42]

Des teneurs supérieures entraînent une chute du nombre de ces vers et une diminution de leur taille.

#### **II.3.2 Action sur les végétaux :**

Les éléments métalliques représentent une source d'oligo-éléments pour les plantes lorsqu'ils sont présents à de faibles concentrations. Cependant, les fortes teneurs, laissent encourir un danger phytotoxique et perturbateur de la chaîne trophique avec risque de contamination des eaux souterraines [45].

L'action du chrome sur la croissance des cultures, ainsi que sa concentration dans les parties consommables a été mise en évidence par différentes études.

En Italie, la fertilisation avec différents types de déchets tannés n'a pas permis de mettre en évidence une accumulation du chrome dans la végétation bien que le sol s'enrichisse. [42]

En Angleterre, l'étude a été menée sur des cultures maraîchères, céréalières et a permis de tester différentes sources de chrome. [46]

Nous citerons les boues d'épuration mixte recevant à la fois des effluents urbains, des effluents de tannerie et un engrais fabriqué à partir des déchets tannés. L'ensemble des essais relève que

l'augmentation du chrome dans le sol n'a pas de répercussion sur les parties comestibles des plantes et que la toxicité du chrome n'apparaît qu'à partir d'une teneur de 500 mg/kg de sol.

En France, des cultures de blé et de tomates ont été réalisées sur deux types de sol, l'un acide (PH 5,5), l'autre calcaire (PH 8,3) enrichi soit en oxyde de chrome insoluble, soit en sulfate de chrome soluble. [47] Les résultats obtenus dépendent de la solubilité du chrome et de la nature du sol.

L'oxyde de chrome est sans effet quelque soit le sol, de même pour le sulfate de chrome en sol calcaire. Par contre, en sol acide, le sulfate de chrome limite la croissance des racines et des parties aériennes ainsi que les rendements.[48]

#### **II.3.3 Action sur la flore et la faune aquatique :**

En général, la toxicité des éléments métalliques vis à vis du monde aquatique varie suivant plusieurs facteurs dont :

- La forme sous laquelle se trouvent l'élément et les espèces existant dans le milieu récepteur.
- Les caractéristiques physiques et chimiques du milieu (dureté de l'eau, PH, turbidité, concentration en oxygène dissous).[48]

Notons que dans les eaux dures, les métaux lourds tels le chrome, ont une action beaucoup plus toxique que dans une eau douce [49]. La concentration limite en chrome dans les eaux très douces est de 1,3 à 2 mg/l [50].

Concernant la flore aquatique, des essais ont montré que des teneurs en chrome (III) de l'ordre de 1 mg/l provoquent l'arrêt du développement des espèces algales telles que : chlorella, stichococcus [51].

Pour les algues du genre scenedesmus, le seuil de toxicité est de 4 mg/l [50]

Quand à la faune aquatique, et d'après water quality criteria [52] les poissons semblent plus résistants que les autres espèces aquatiques aux sels de chrome.

Toutefois, la toxicité de Cr (III) se manifeste en provoquant la coagulation du mucus au niveau des branchies et du tissu épithélial, pouvant induire la mort de certaines espèces de poissons en quatre jours pour des concentrations de 2 à 100 mg/l en fonction de la dureté de l'eau et de l'espèce testée [52]

Le chrome (III) a une mobilité limitée dans les organismes vivants. Du fait que c'est un cation à charge triple, il passe difficilement à travers la membrane cellulaire à moins que sa charge nette ne soit réduite par complexation [52]

Il se lie fortement aux protéines et forme à des concentrations suffisantes des liaisons transversales entre les groupes carboxyles des différentes molécules protéiques.

#### **II.3.4 Action sur les micro-organismes :**

La toxicité du chrome vis à vis des bactéries est contrôlée par plusieurs facteurs : la teneur en chrome, le type d'organisme, la quantité de matière organique présente et la teneur en oxygène dissous.

Le fonctionnement des stations d'épuration des eaux usées peut être perturbé par la présence des sels chromiques. Ces derniers altèrent les processus biologiques en ralentissant l'activité des enzymes sécrétées par les bactéries pour la biodégradation des matières organiques, ce qui les prive d'éléments nutritifs indispensables à leur croissance et entraîne de ce fait la suspension de leur pouvoir épurateur.[48]

#### **II.4 Valorisation des déchets de la tannerie :**

##### **II.4.1 Matériaux de renfort (Synderme) :**

Les déchets de dérayure et copeaux au chrome (tannés), subissent un traitement de raffinage qui consiste en une défibrillation en milieu aqueux. Les fibres de cuir obtenues, sont associées à d'autres fibres naturelles ou synthétiques donne un matériau possédant des propriétés mécaniques moyennes, appelé synderme, utilisé dans l'industrie de la chaussure (semelles premières, contreforts coquillés) et de la maroquinerie (renfort, doublures). Ce procédé ne fait que prolonger la durée de vie du polluant.[48]

##### **II.4.2 Papier cuir :**

Des tentatives de valorisation des fibres de cuirs au chrome ont été entreprises dans ce domaine, utilisé comme revêtement mural, pour l'essuyage industriel, mais aussi dans le domaine de la fabrication de matériaux composites (plaquette de frein et garniture de paliers) en remplacement des fibres d'amiantes pour leur caractère cancérigène révélé. [53]

##### **II.4.3 Source de production de d'énergie :**

Les boues d'épuration des effluents sont mélangées avec les déchets non tannés et tannés puis traités soit par bio méthanisation pour la production d'un biogaz [53] ou par combustion pour la

récupération de chaleur [55] Ces énergies sont utilisées par les usines elles-mêmes, soit dans le chauffage d'eau par chaudière ou bien pour diminuer leur bilan énergétique [55][53] [54] Les résidus sont mis en décharge, ce qui ne résout toujours pas le problème de pollution du chrome.

#### II.4.3.1 Incinération:

L'incinération des déchets de tannerie – mégisserie soulève de nombreux problèmes, surtout lorsque nous avons affaire à des déchets hétérogènes et surtout humide. Il est impératif de connaître également les caractéristiques qualitatives et quantitatives des déchets disponibles ; mais ce procédé d'incinération est une solution de facilité pour certains déchets à fort pouvoir calorifique inférieur.

Il a été démontré que l'incinération des déchets d'une tannerie produisait une énergie correspondant à peine à 20 % de la demande en eau chaude pour les opérations de fabrications de la dite tannerie. Ce créneau serait intéressant pour un groupe d'entreprises, c'est à dire pour des capacités de traitement supérieures, ce qui permettrait des gains substantiels et de sérieuses économies d'échelles pourraient être obtenues avec un amortissement rapide des installations. Par contre le traitement par combustion engendre des résidus de différentes natures qui peuvent se trouver dans l'air, l'eau et le sol.[48]

#### II.4.3.2 Bio méthanisation :

La valorisation énergétique des déchets de peaux constitue une alternative intéressante surtout pour les déchets générés en faible tonnage et stockés en mélange, c'est à dire dont le tri pose éventuellement des problèmes. On peut y adjoindre tous les déchets de cuir dont la nature fibreuse a été entamée (poussières de ponçage....etc.).

L'exploitation de ce potentiel pour la récupération d'énergie d'une part et la diminution de la charge polluante représentée par les déchets de peaux et par les boues d'autre part, a conduit à l'étude de la bio-méthanisation.

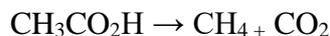
Le phénomène consiste une fermentation anaérobie de ces résidus par un procédé enzymatique où des bactéries attaquent par étapes successives pour aboutir à la formation de gaz ammoniac (NH<sub>3</sub>), d'acides gras à chaînes courtes, d'acides acétiques, du gaz carbonique et d'hydrogène.

Des bactéries dites « méthanigènes » à faible taux de croissance sont capables de produire du méthane selon deux voies : [48]

En partant du gaz carbonique et de l'hydrogène :



En partant de l'acide acétique :



#### **II.4.4 Décontamination des eaux polluées par l'utilisation de déchets solides de tannage :**

La sorption pas des substrats organiques naturels, des matériaux inorganiques ou des fibres synthétiques est l'une des méthodes les plus populaires utilisées pour la séparation des déchets huileux de l'eau contaminés.

Les granulés de déchets tannés poreux de faible densité flottent à la surface de l'eau et peuvent éliminer les hydrocarbures et les films d'huile. L'élimination des huiles de la surface de l'eau est un processus quasi-instantané. Après utilisation, les déchets saturés flottent et peuvent être éliminés de manière efficace et facile. Les résultats de résultats semblent assez prometteurs comme alternative pour éliminer les huiles des effluents industriels et des zones côtières contaminée. [56]

#### **II.4.5 Produit absorbant pour le nettoyage des sols industriels :**

Des études réalisées sur les dérayures, ont conduit à l'élaboration d'un produit utilisable pour le nettoyage des sols industriels souillés par des huiles ou hydrocarbures. [48]

Les propriétés d'absorption d'eau du cuir sont plus connues que sa capacité à absorber les composés organiques, tels que les solvants et les hydrocarbures. Les opérations de dégraissage et de dégraissage illustrent bien l'affinité du cuir pour ces types de matériaux. [56]

#### **II.4.6 Valorisation des déchets de cuirs dans le domaine de l'agriculture :**

Les déchets tannés pourraient bien constituer une source importante de protéines avec des utilisations intéressantes comme fertilisant.

Cette nouvelle méthode est en accord avec les concepts de l'économie circulaire et résout, d'une part, le problème de l'élimination des déchets de cuir et, d'autre part, produit des engrais biologique qui peuvent remplacer avec succès les engrais chimiques conventionnels. [57]

L'industrie du cuir produit une grande quantité de déchets solides (cuir bleu humide), qui contiennent une quantité élevée de chrome. Après son élimination du cuir bleu humide, on récupère un matériau collagénique solide, contenant des niveaux élevés d'azote, qui peut être

### Toxicité du chrome et tentatives de valorisation

utilisé comme source d'azote en agriculture. Afin de tirer davantage parti du collagène, celui-ci a été enrichi en P et K minéraux afin de produire des formulations NPK. [58]

#### **Conclusion :**

Nous pouvons conclure que le recyclage des déchets tannés est une question complexe. Après la relocalisation des sites de fabrication, la quantité et la variété des déchets qu'ils génèrent nécessitent souvent une élimination locale des déchets. Par conséquent, notre préoccupation est de réduire la quantité de déchets et de trouver de meilleures façons de recycler ces déchets.

## **CHAPITRE III Méthodes de caractérisation**

#### **III.1 Méthodes de caractérisation physico-chimique des déchets et de l'engrais :**

Les caractéristiques fondamentales d'un solide sont déterminées par sa structure intrinsèque. La recherche au niveau moléculaire est nécessaire afin de caractériser les surfaces de ces matériaux, les contrôler et améliorer leurs propriétés.

##### **III.1.1 Spectroscopie infrarouge :**

La spectroscopie IR est une technique analytique utilisée pour déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et pour caractériser les groupes moléculaires afin d'obtenir une mine d'informations sur les conformations et les interactions possibles. Dans le cas des molécules biologiques, il peut détecter qualitativement et quantitativement les changements spectraux associés à différents composants macromoléculaires, tels que les acides nucléiques, les lipides, les glucides et même les protéines présentes dans les échantillons de recherche.

C'est une méthode d'analyse non destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques dans la région infrarouge. La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge ( $\lambda$  comprise entre 2.5 et 25  $\mu\text{m}$  soit  $\nu$  compris entre 0.04 et 0.4  $\text{cm}^{-1}$ ). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte digitale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Ces absorptions provoquent des vibrations et des rotations moléculaires. Les vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels qui peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [59].

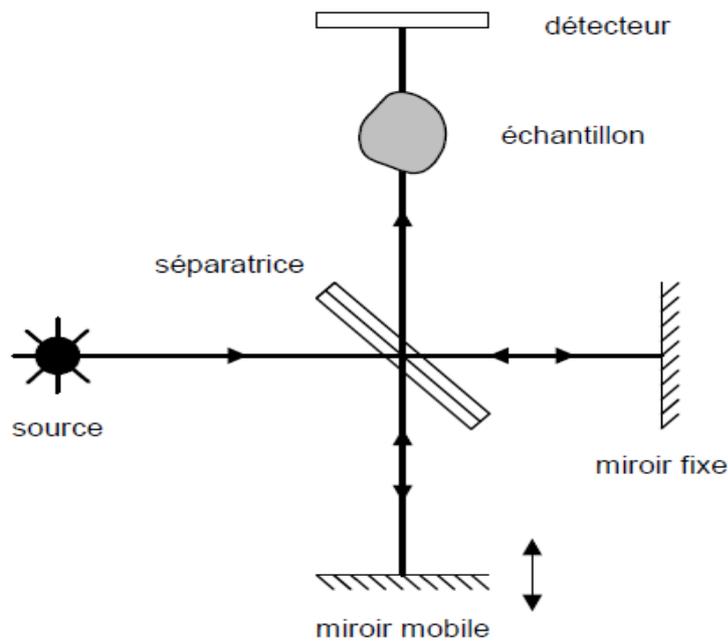


Figure 17:Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge. [60]

**Analyse infrarouge en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR) :**

L'analyse IR des échantillons a été effectuée par spectrométrie infrarouge en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR). Le principe de l'ATR consiste à mettre en contact un cristal d'un certain matériau (diamant, Zn Se, germanium) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR circule dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, le faisceau subit une réflexion totale au delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal. En ATR on travaille donc au delà de l'angle critique. En réalité une onde, dite onde évanescente, émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon, sur des profondeurs de pénétration de l'ordre de 1 à 2 m. [61]

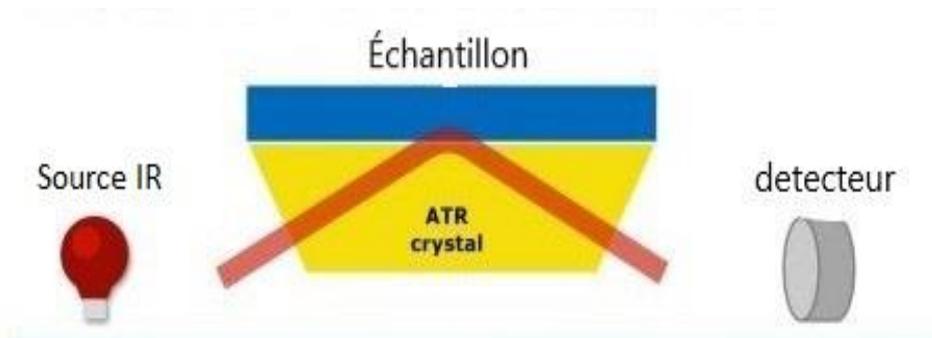


Figure 18:Schéma de principe de l'ATR [62]

#### III.1.2 La spectrométrie de fluorescence X :

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour X-ray fluorescence) est une technique d'analyse chimique non destructive qualitative et quantitative utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X [63,64].

Elle permet d'identifier et de doser tous les éléments à partir du carbone, dans des échantillons très divers: minéraux, métaux, huiles, alliages, poudres, céramiques, polymères, ciments, verres ... [65] [66]

#### Principe :

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique. [67]

**Partie 02**

**Partie expérimentale**

## **CHAPITRE IV Matériels et méthodes expérimentales**

Au cours de ce chapitre nous présenterons le taux de déchets généré par type, le processus de transformation des déchets de cuir en fertilisant agricole et les différents appareils d'analyses utilisés dans notre étude.

#### **IV.1 Bilan de matières premières :**

Un suivi journalier a été effectué au niveau de l'entreprise ACED Rouïba, pour évaluer les quantités de déchets solides générés par la mégisserie et la tannerie.

Dans les cas de la tannerie, les bilans ont été réalisés sur le traitement d'une tonne de cuir et dans le cas de la mégisserie les bilans ont été effectués sur le traitement de 100 peaux.

##### ✓ **Typologie des déchets de tannerie étaient :**

- Déchets bruts non tannés au cours de l'échantillonnage et rognage (45% d'humidité) ;
- Carnasses au cours de l'écharnage (à 70% d'humidité) ;
- Déchets en tripe non tannés lors de l'échantillonnage en tripe (à 70% d'humidité) ;
- Déchets en bleu (à 54% d'humidité) (dérayures et chutes de croutes en bleu) ;
- Déchets en cuirs finis (à 13% d'humidité) lors de l'échantillonnage en fini.

##### ✓ **Typologie des déchets de la mégisserie étaient :**

- Rognure en brut à 12% d'humidité ;
- Carnasses à 80% d'humidité ;
- Dérayures en bleu à 45% d'humidité ;
- Déchets finis (à 15% d'humidité) à l'échantillonnage fini.

Le pesage et la détermination du poids humide et sec des quantités générées ont été réalisés au niveau du laboratoire de l'entreprise ACED Rouïba

#### **Matériaux :**

Les déchets utilisés pour la valorisation sont les suivants :

- Les déchets de peaux tannées au chrome, même finis.
- Les croutes tannées au chrome non utilisables autrement.
- Les dérayures de peaux au chrome.

Ces derniers ont été collectés au niveau de la zone de stockage de déchets solides de cuir tannés en vue de les caractériser et réaliser des essais d'hydrolyse pour la fabrication de fertilisant agricole. Ces déchets seront utilisés sans lavage préalable ni étape de nettoyage spécifique.

### Matériels et méthodes expérimentales

Il est également possible d'intégrer des peaux non tannées ou tannées avec des tanins végétaux en mélange avec les autres peaux et déchets au chrome dans la phase d'hydrolyse sans dépasser les 10 à 15 % du volume global.



Figure 19: Déchets de cuirs tannés



Figure 20: Dérayures des peaux.

#### IV.2 Processus de transformation de cuir en engrais :

Le processus consiste à faire une hydrolyse des déchets solide de cuir tannés au chrome par l'eau surchauffée dans un réacteur (sphère en acier inoxydable d'un volume d'environ 20 m<sup>3</sup>).

Ce processus est un exemple d'économie circulaire bien durable. Le réacteur est capable d'hydrolyser jusqu'à 30 T/j de déchets à une température maximale de 150 °C et une pression d'environ 5 bars.

A l'arrivée de l'usine, les déchets seront sélectionnés par type et seront stockés dans une zone de stockage ouverte.

Il est important de garder les déchets séparés du fait que :

- Les déchets tannés au chrome sont très stables dans le temps.
- Les déchets tannés au végétal et les matières non tannées sont périssables.

Pour les déchets tannés au chrome, le temps de traitement pour l'hydrolyse des déchets et de la croûte est très différent de celui des dérayures.

La matière première est transportée vers le réacteur d'hydrolyse par un chargeur à polypes qui dépose la matière sur un tapis roulant qui alimente le réacteur.

### Matériels et méthodes expérimentales



**Figure 21: Sphère d'hydrolyse (réacteur).**



**Figure 22: Chargeur à polypes.**

Ce dernier est équipé d'un système d'entraînement capable de culbuter le réacteur à une vitesse variable qui permet d'effectuer un mélange homogène et l'imprégnation de déchets de cuir par l'eau surchauffée (vapeurs d'eau). Le système est relié à un générateur de vapeur (chaudière), capable de fournir de la vapeur à la pression maximale de 11 bars, à travers un réseau de vapeur équipé d'un régulateur pour maintenir la valeur de la pression de service constante. Le réacteur d'hydrolyse est équipé d'un distributeur de vapeur à l'intérieur pour répandre la vapeur sur toute la masse. Donc, de la vapeur d'eau sous pression est introduite dans la sphère hermétiquement fermée, ce qui transforme les déchets en un hydrolysat de protéines, composé de courtes chaînes d'acides aminés qui ne peuvent plus se ramifier les uns par rapport aux autres. Pendant l'hydrolyse, qui dure environ 30 à 60 minutes, la température et la pression sont portées à environ 150 °C et 5 bars, ce qui assure une stérilisation totale du produit.

Après l'opération de dépressurisation et de décharge de l'hydrolysat protéique sont effectués, l'hydrolysat protéique est extrait de la cuve et transporté au moyen d'une pelle mécanique, puis étalé et retourné pour faciliter la perte d'humidité dans une aire de stockage couverte, ensuite il sera acheminé vers la trémie d'alimentation du four de dessiccation pour passer d'un pourcentage de 50% d'humidité à 10-15%.

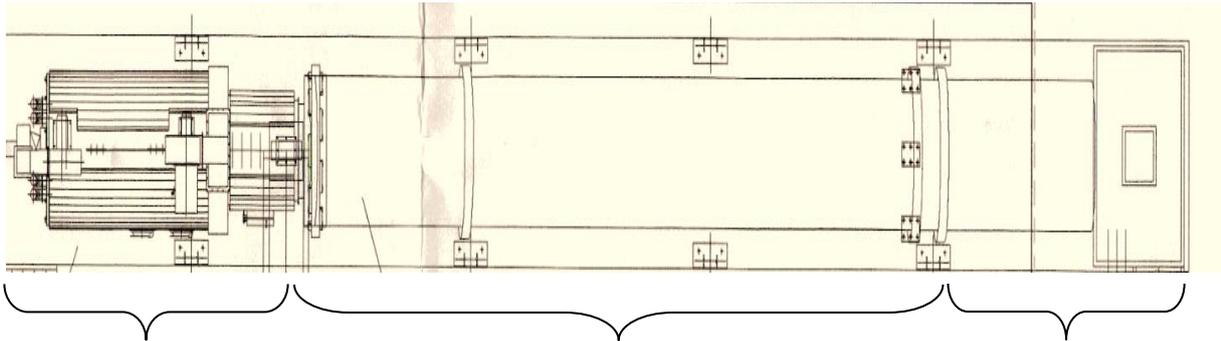
- ❖ La trémie d'alimentation du four est un alimentateur de type continu en automatique qui régule le flux de matière arrivant à la dessiccation en fonction de la température interne (en tête et en sortie) du même four.

## Chapitre 04

### Matériels et méthodes expérimentales

❖ Le four de dessiccation est de type tubulaire rotatif horizontal en contact direct avec le produit à dessécher et les fumées de dessiccation, alimenté par le moyen d'un générateur d'air chaud.

Les fumées sont aspirées par un ventilateur qui assurera un dernier contact avec l'hydrolysate protéique à l'intérieur du four. Avant d'être envoyées à la cheminée, on extrait la poussière de ces fumées au moyen d'un « cyclone » les quelques poussières sont rajoutées au produit une fois celui-ci extrait du four.



Trémie d'alimentation

Four rotatif horizontal

Sortie de produit

**Figure 23:Four de dessiccation.**

Le produit séché passe à travers un broyeur- tamiseur à granulométrie très variable.



**Figure 24:Broyeur tamiseur.**

⇒ Les engrais seront sélectionnés à travers trois couches de tamis pour séparer la poudre des granulés, donnant :

### Matériels et méthodes expérimentales

- Particules grossières de plus de 5 mm
- Particules de taille moyenne de 3 à 4 mm
- Poudre de 1 mm

Les granulés seront conditionnés dans des sacs de 25 kg en polypropylène ou dans des big-bags de 500 kg, tandis que la poudre sera utilisée comme base pour la production d'engrais mixtes organiques dans des mélanges avec des engrais minéraux, de l'urée, de la farine de carnasses et du compost vert.

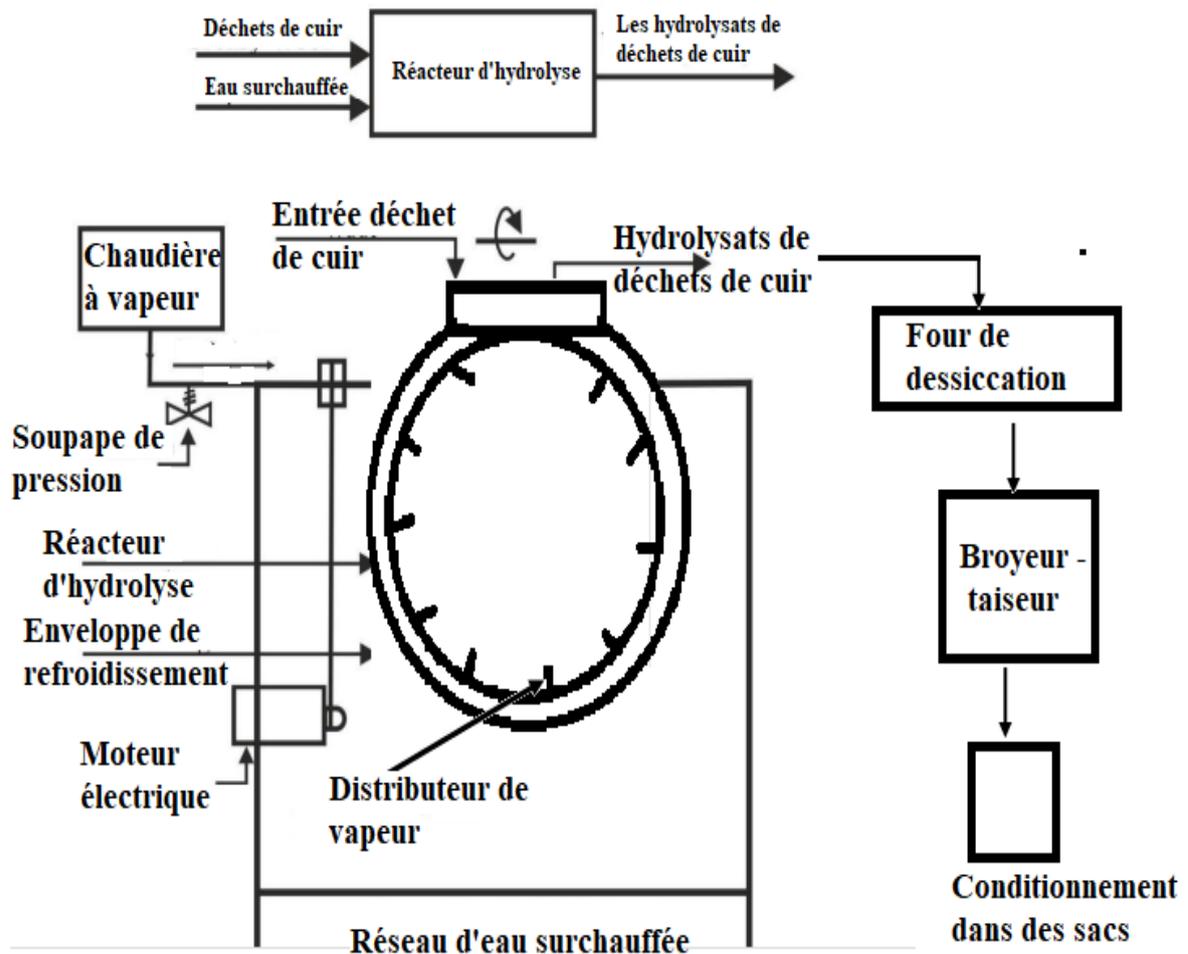


Figure 25: Schéma synoptique du procédé de fabrication de fertilisant agricole.

### IV.3 Caractérisations des déchets de cuir et de l'engrais :

Les tests ont été effectués sur différents échantillons prélevés au cours du processus de fabrication du cuir et ces déchets ont été préalablement soumis aux opérations suivantes : trempage, épilage, déchausage, picklage, confitage et tannage.

### Matériels et méthodes expérimentales

Dans le cadre de cette thèse, les principales méthodes utilisées pour étudier les caractéristiques des déchets sont : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrométrie de fluorescence X (XRF).

#### IV.3.1 Les échantillons utilisés pour l'analyse:

1. Les dérayures de peaux au chrome (récupérer après l'opération de dérayage).



**Figure 26: Dérayures de peaux tannées au Chrome.**

2. Les croutes tannées au chrome (wetblue).



**Figure 27: Croutes tannées au Chrome.**

3. Cuir fini tannées au chrome.



Figure 28:Cuir fini face extérieure.



Figure 29:Cuir fini face intérieure.

#### IV.3.2 Engrais obtenus par hydrolyse :



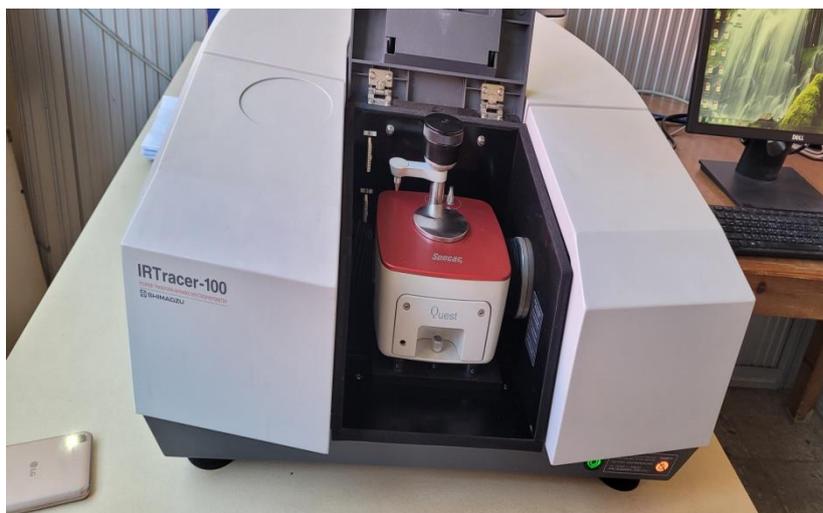
Figure 30:Fertilisant agricole.

L'Analyse chimique des nutriments de l'engrais obtenu, tels que le Carbone organique (C), azote total (N), azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), phosphore total (P), Humidité, cendres, Azote organique (protéique), pH (suspension au 5%); étaient à la charge de l'entreprise ACED Rouïba et ont été réalisés au niveau du laboratoire CNTC Boumerdès.

#### IV.3.3 Appareils d'analyse :

##### IV.3.3.1 Dispositif de l'analyse aux rayons infrarouges :

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été faites à l'aide d'un appareil de type Shimadzu IRTracer-100 (figure 31) disponible au niveau du laboratoire de chimie de l'Institut Algérien du Pétrole.



**Figure 31:IRTF SHIMADZU IRTracer-100.**

##### IV.3.3.2 Dispositif de l'analyse XRF :

Les analyses par spectrométrie de fluorescence X sont effectuées par un appareil à fluorescence X portatif de type Thermo ScientificNiton™ XL3t XRF.



Figure 32: Spectromètre de fluorescence X portatif Thermo Scientific Niton™ XL3t XRF.

## **CHAPITRE V Résultats et discussions**

## Chapitre 05

### Résultats et discussions

Au cours de ce chapitre nous présenterons les bilans de déchets solides au niveau de l'entreprise ACED Rouïba et les résultats d'analyse de déchets de cuir tannés au cuir et du fertilisant agricole.

#### V.1 Bilan de matière :

Nous allons présenter les résultats obtenus relatifs aux déchets solides de l'entreprise **ACED** Rouïba.

⇒ **Déchets issus de tannerie :**

**Tableau 2:Données techniques préalables à l'évaluation du bilan de matières premières disponibles.**

	Typologie des déchets obtenus	En Kg	En Kg à sec
<b>Traitement D'une T de cuir donné (Tannerie)</b>	Déchets bruts non tannés au cours de l'échantillonnage et rognage (45% d'humidité)	196	120
	Carnasses au cours de l'écharnage (à 70% d'humidité) **	250	75
	Déchets en tripe non tannés lors de l'échantillonnage en tripe (à 70% d'humidité)	120	60
	Déchets en bleu (à 54% d'humidité) (dérayures et chutes de croutes en bleu)	177	81.42
	Déchets en cuirs finis (à 13% d'humidité) lors de l'échantillonnage en fini	17.5	15.22
	<b>Total</b>		<b>510.5</b>

⇒ **Déchets issus de mégisseries :**

	Typologie des déchets obtenus	En Kg	En Kg à sec
<b>Traitement de 100 peaux (Mégisserie)</b>	Rognure en brut à 12% d'humidité	18.4	16.19
	Carnasses à 80% d'humidité **	44	8.96
	Dérayures en bleu à 45% d'humidité	9.2	5.06
	Déchets finis (à 15% d'humidité) à l'échantillonnage fini	2.1	1.79
	<b>Total</b>	<b>29.7</b>	<b>23.04</b>

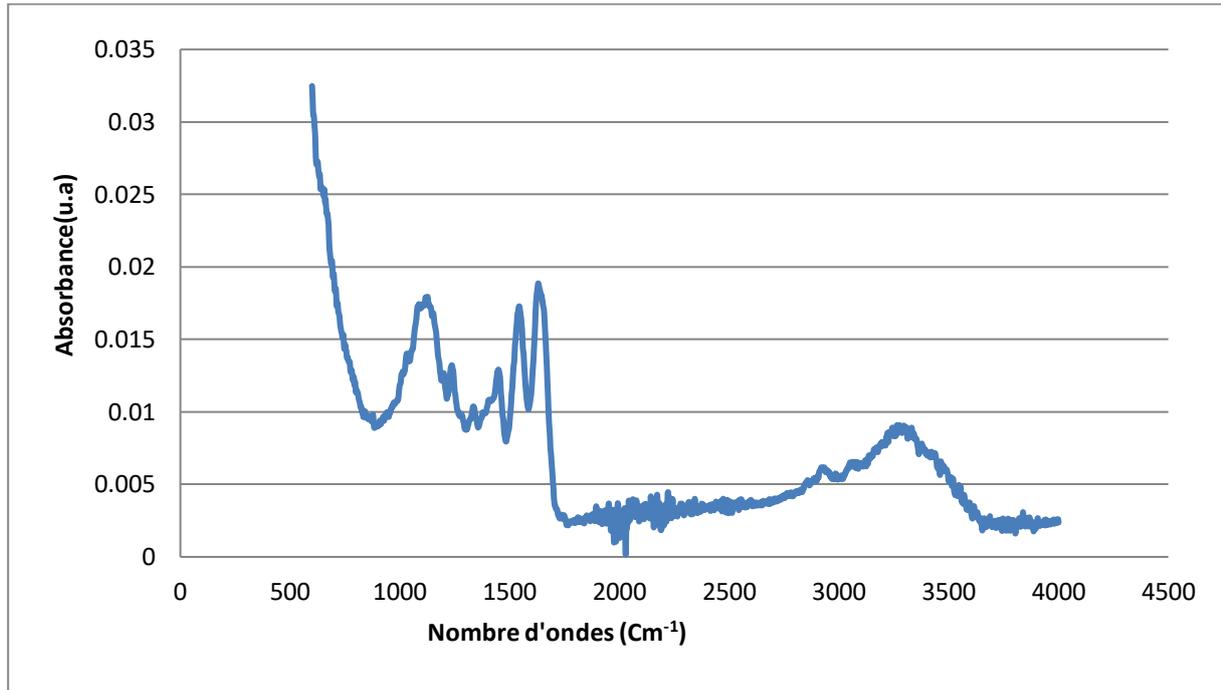
\*\*Déchets non utilisables.

L'analyse du tableau donne une image plus précise de la quantité et de l'importance des déchets rejetés par l'industrie du cuir algérienne sous toutes leurs formes et quantités, sans identifier les déchets du secteur privé.

## V.2 Analyse infrarouge :

Dans cette partie nous allons discuter des différents résultats d'analyses obtenus.

Nous avons mesuré des spectres, infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) des échantillons de déchets et d'engrais. Les spectres obtenus sont regroupés dans les figures suivantes:



**Figure 33: Spectre infrarouge des dérayures.**

L'interprétation du spectre des dérayures peut être faite comme suit :

- On observe un pic à  $1126\text{ cm}^{-1}$  caractéristique au mouvement d'élongation **C-N**.
- La bande amide I (entre  $1500$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) est principalement associée à la vibration d'étirement **C=O**
- Le pic à  $1530\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  appartient aux vibrations de flexion de l'Amide II des liaisons **N-H** et le pic vers  $1233\text{ cm}^{-1}$  est attribué à Amide III.
- Les faibles pics d'absorption nets à  $2850\text{--}2965\text{ cm}^{-1}$  sont observés dans les échantillons de cuir tanné au chrome. Les bandes qui se situent dans la plage  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  sont liées aux modes d'étirement **C-H**.
- Le pic à  $3294\text{ cm}^{-1}$  correspond à un étirement **N-H**.

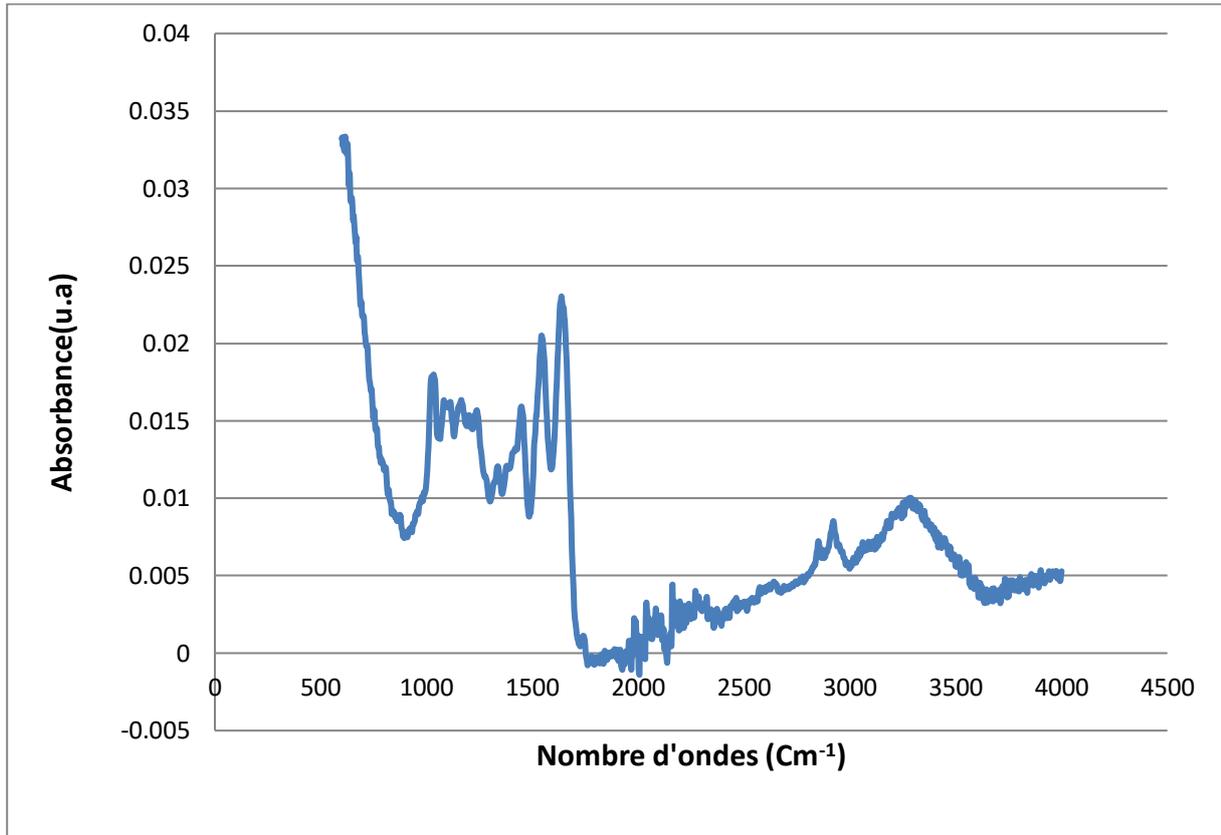


Figure 34: Spectre infrarouge du cuir fini face extérieure.

L'interprétation du spectre de la face extérieure du cuir fini est la suivante :

- On observe un pic à  $1082 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique au mouvement d'élongation C-N.
- La bande amide I (entre  $1600$  et  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ) est principalement associée à la vibration d'étirement C=O.
- Le pic à  $1530$ – $1550 \text{ cm}^{-1}$  appartient aux vibrations de flexion de l'Amide II des liaisons N-H et le pic vers  $1233 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à Amide III.
- Le pic à  $3286 \text{ cm}^{-1}$  correspond à un étirement N-H.

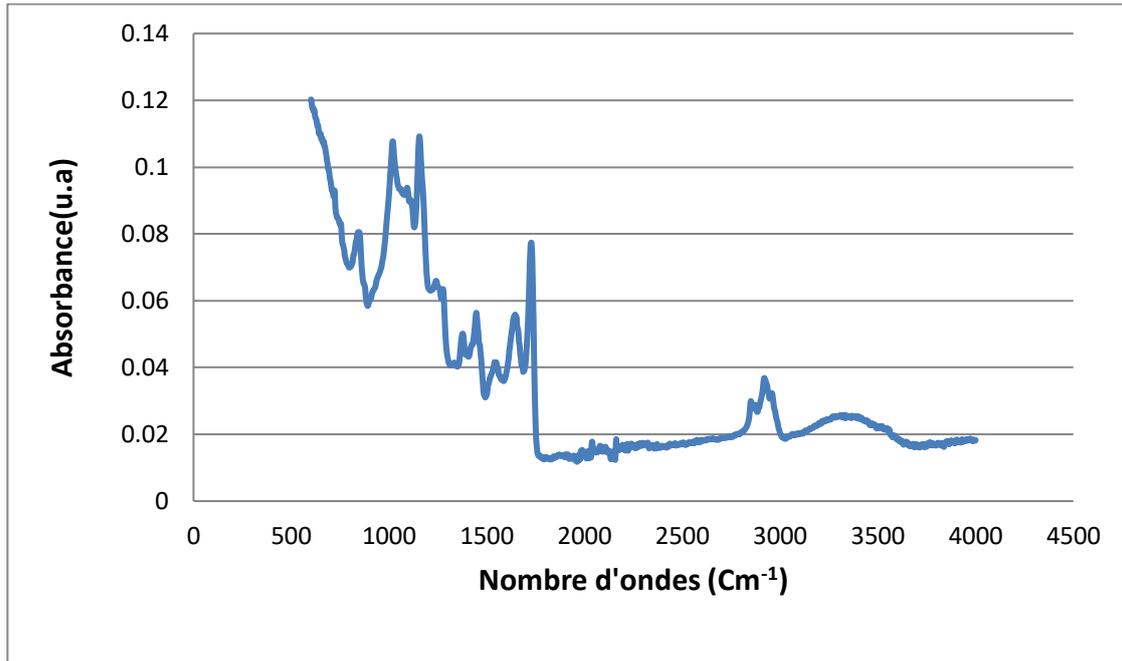


Figure 35: Spectre infrarouge du cuir fini face intérieure.

L'interprétation possible du spectre de la face intérieure du cuir fini est la suivante :

- On observe deux pics à  $1018\text{ cm}^{-1}$  et  $1155\text{ cm}^{-1}$  caractéristique au mouvement d'élongation C–N.
- La bande amide I (entre  $1600$  et  $1726\text{ cm}^{-1}$ ) est principalement associée à la vibration d'étirement C=O.
- Le pic à  $1500\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  appartient aux vibrations de flexion de l'Amide II des liaisons N–H et le pic vers  $1250\text{ cm}^{-1}$  est attribué à Amide III.
- On a deux autres pics à  $2850\text{ cm}^{-1}$  et  $2872\text{ cm}^{-1}$  qui résulte principalement des vibrations d'élongation C–H.

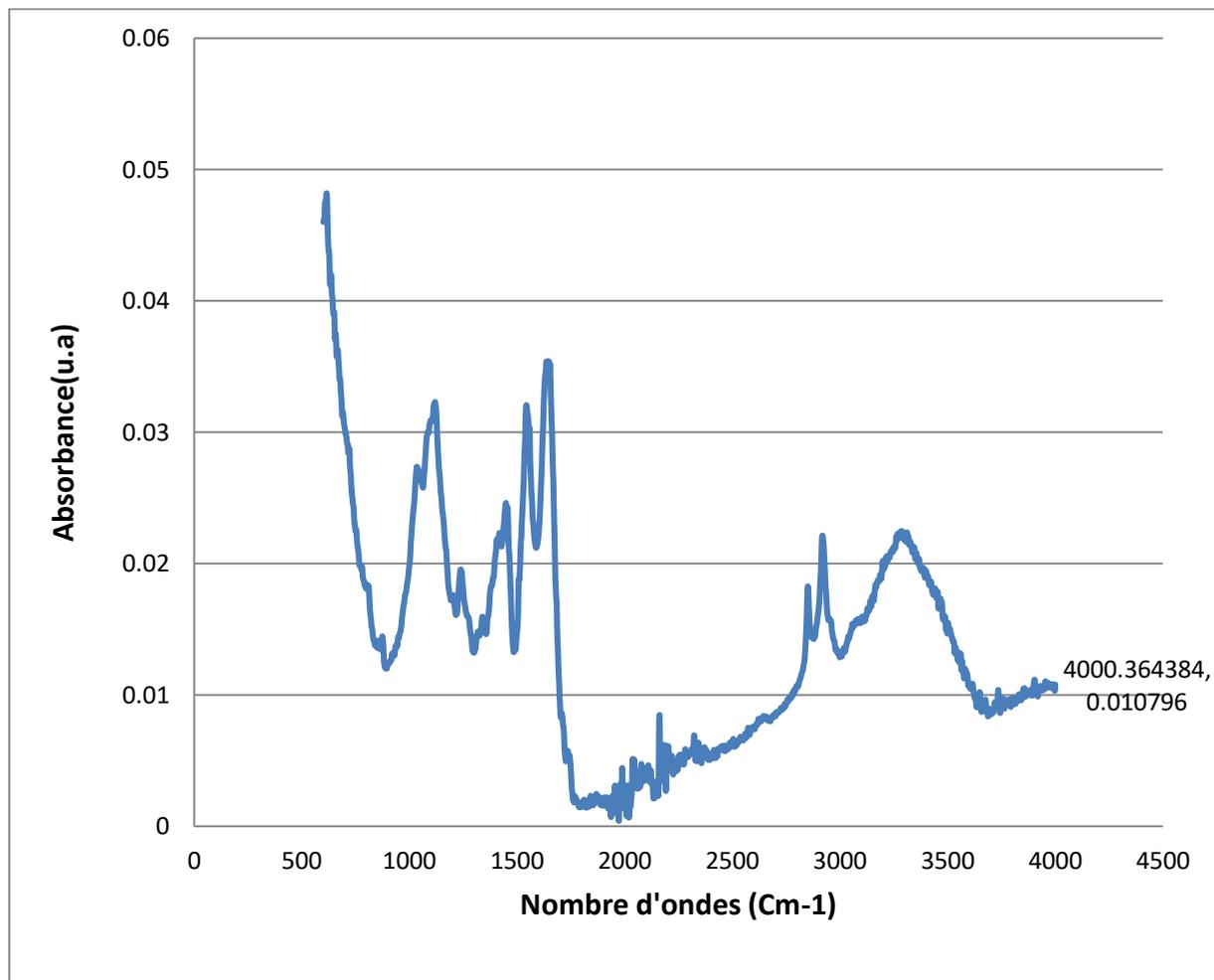


Figure 36: Spectre infrarouge de la croute tannée au chrome face extérieure.

L'évolution des spectres FT-IR de cet échantillon montrent l'apparition d'une bande d'absorption à  $2920\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison **C-H**.

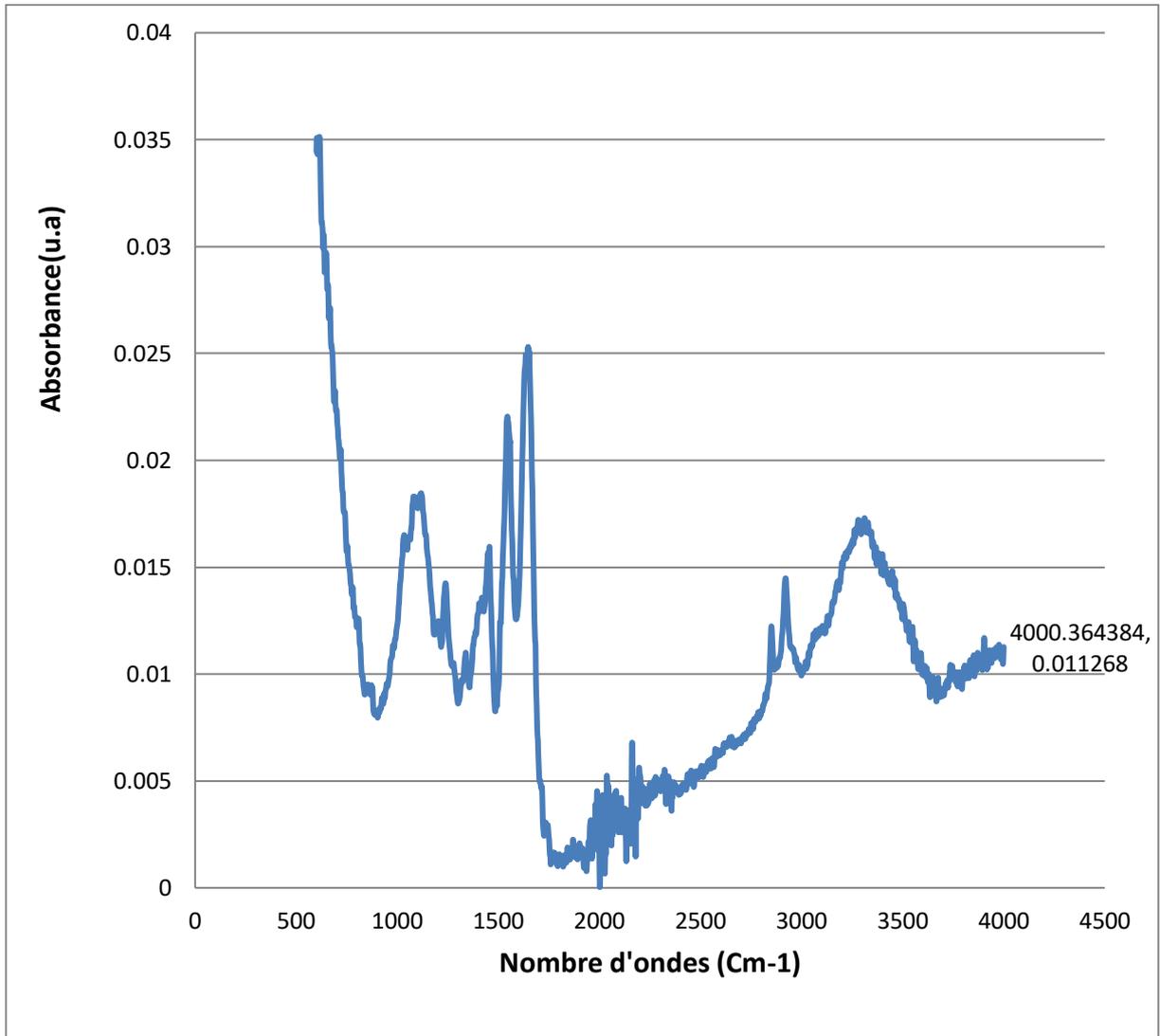
La bande amide I (entre  $1652$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$ ) est principalement associée à la vibration d'étirement **C=O**.

Le pic à  $1500\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  appartient aux vibrations de flexion de l'Amide II des liaisons **N-H** et le pic vers  $1250$  à  $1300\text{ cm}^{-1}$  est attribué à Amide III.

On a aussi une vibration d'élongation **C-N** représenté par le pic à  $1118\text{ cm}^{-1}$ .

Des faibles pics d'absorption nets à  $2850\text{--}2965\text{ cm}^{-1}$  sont observés dans les échantillons de cuir tannée au chrome. Les bandes qui se situent dans la plage  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  sont liées aux modes d'étirement **C-H**.

Le pic  $3311\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation **N-H**.



**Figure 37: Spectre infrarouge de la croute tannée au chrome face intérieure.**

- On observe un pic à 1118 cm<sup>-1</sup> caractéristique au mouvement d'élongation C–N.
- Un pic à 3311 cm<sup>-1</sup> correspondant à l'élongation N–H.
- La bande amide I (entre 1544 et 1647 cm<sup>-1</sup>) est principalement associée à la vibration d'étirement C=O.
- Le pic à 1500–1550 cm<sup>-1</sup> appartient aux vibrations de flexion de l'Amide II des liaisons N–H et le pic vers 1250 à 1300 cm<sup>-1</sup> est attribué à Amide III.
- Les faibles pics d'absorption nets à 2850–2965 cm<sup>-1</sup> sont observés dans les échantillons de cuir tannée au chrome. Les bandes qui se situent dans la plage 2800–3000 cm<sup>-1</sup> sont liées aux modes d'étirement C–H.

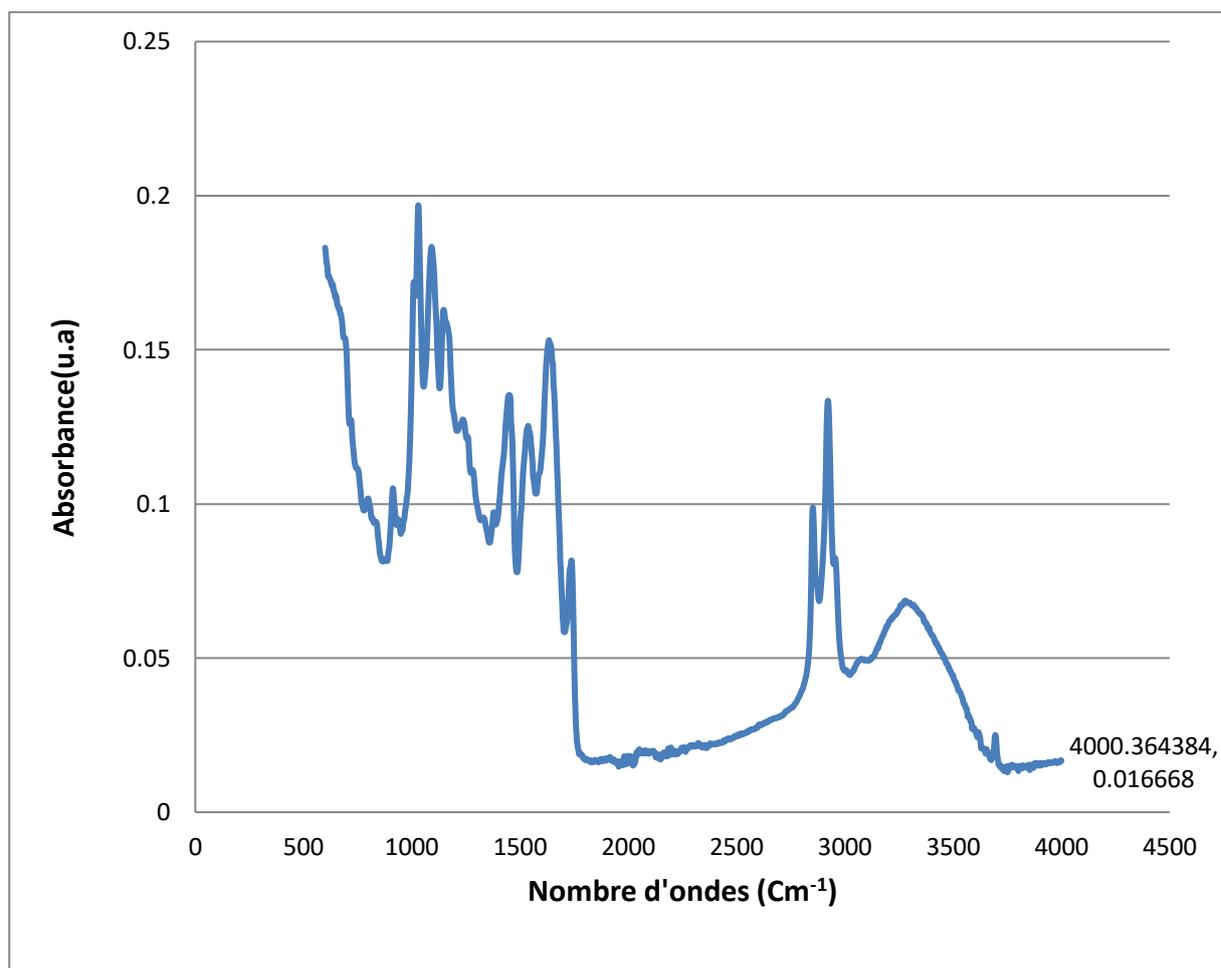


Figure 38: Spectre infrarouge de l'engrais.

L'évolution des spectres FT-IR de l'engrais montrent l'apparition d'une bande d'absorption à  $2922 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison **C-H**.

La bande amide I (entre  $1633$  et  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ) est principalement associée à la vibration d'étirement **C=O**.

Le pic à  $1500\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$  appartient aux vibrations de flexion de l'Amide II des liaisons **N-H** et le pic vers  $1250$  à  $1300 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à Amide III.

Des faibles pics d'absorption nets à  $2850\text{--}2965 \text{ cm}^{-1}$  sont observés dans les échantillons de cuir tanné au chrome.

On a aussi une vibration d'élongation **C-N** représenté par le pic à  $1147 \text{ cm}^{-1}$ .

Globalement, on remarque qu'il n'y a pas de nouveaux groupes chimiques ou de résidus libres formés à partir du traitement d'hydrolyse par rapport aux déchets de cuir tannés au chrome. Aussi, on remarque dans la gamme de  $1300\text{ cm}^{-1}$  à  $1000\text{ cm}^{-1}$ , des spectres qui sont aussi caractérisés par la présence de bandes d'intensité moyenne à élevée attribuées à différents groupes chimiques soufrés du déchet de cuir.

#### **V.3 Analyse élémentaire des déchets solides tannés et du fertilisant agricole:**

Les cultures, en général, font disparaître du sol d'importante quantité d'éléments minéraux et l'appauvrissent. Pour maintenir le niveau de la production agricole, il faut ajouter régulièrement des engrais afin de favoriser la croissance des végétaux.

Les plantes absorbent l'azote sous forme de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ).

L'importance relative de chacune de ces formes dépend de l'espèce végétale et des conditions des milieux.

Pour accomplir le processus de leur vie végétative, les plantes ont besoins d'eau, de vingt (20) éléments nutritifs, de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et d'énergie solaire.

Les engrais sont des substances ou des mélanges d'éléments minéraux destinées à apporter aux plantes des compléments d'éléments nutritifs de façon à améliorer leur croissance et augmenter le rendement et la qualité des cultures.

L'action consistant à apporter un engrais s'appelle la fertilisation.

Les engrais apportent :

- Des éléments de base tels : azote (N) ; Phosphore (P) ; Potassium (K).

On parle des engrais de type NPK lorsqu'ils sont associés ensemble sinon on parle également de N ; NP ; NK ;

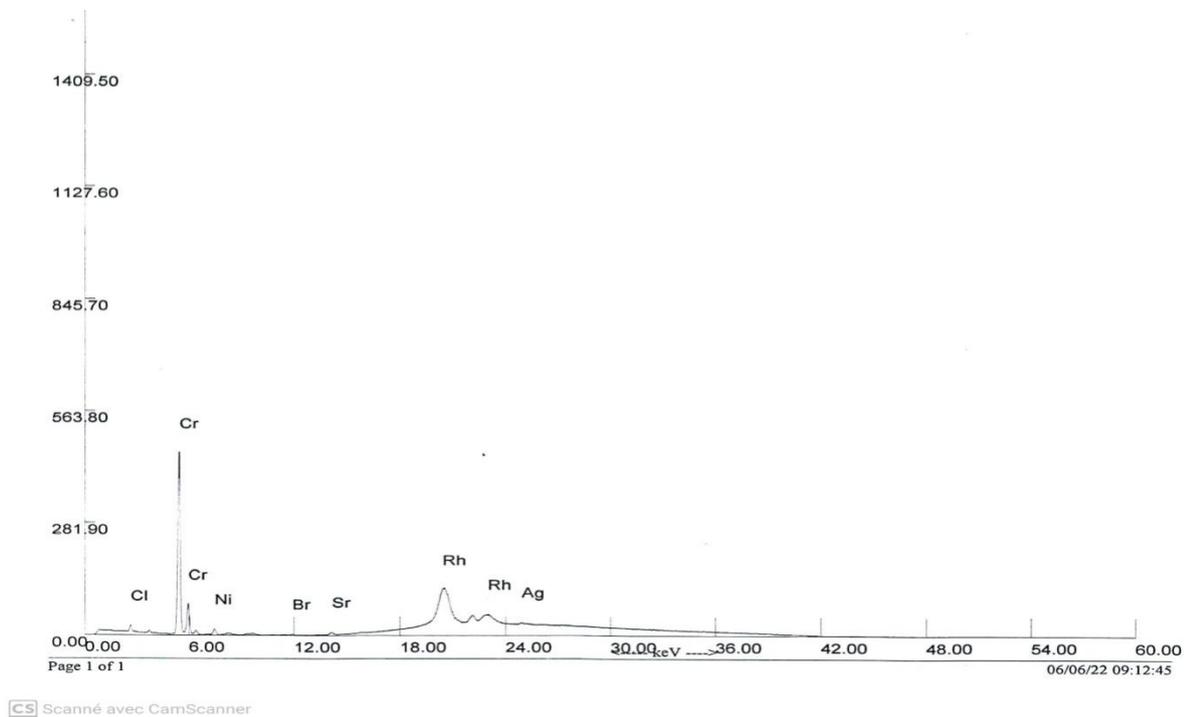
- Des éléments secondaires tels : le calcium (Ca) ; Soufre (S) ; Magnésium (Mg) ; Soufre (S)
- Des oligoéléments tels que le Fer (Fe); le Manganèse (Mn); le Molybdène (Mo); le Cuivre (Cu); le Bore (B); le Zinc (Zn); le Chlore (Cl); le Sodium (Na); le Cobalt (Co); le Vanadine (V); et le Silicium (Si).

Ces derniers éléments se trouvent habituellement en quantité suffisante dans le sol et ils sont ajoutés uniquement en cas de carence. L'azote, le phosphore et le potassium (N, P, K) sont les éléments dont les plantes ont besoin de quantité relativement importante et qu'il faut ajouter le plus souvent au sol.

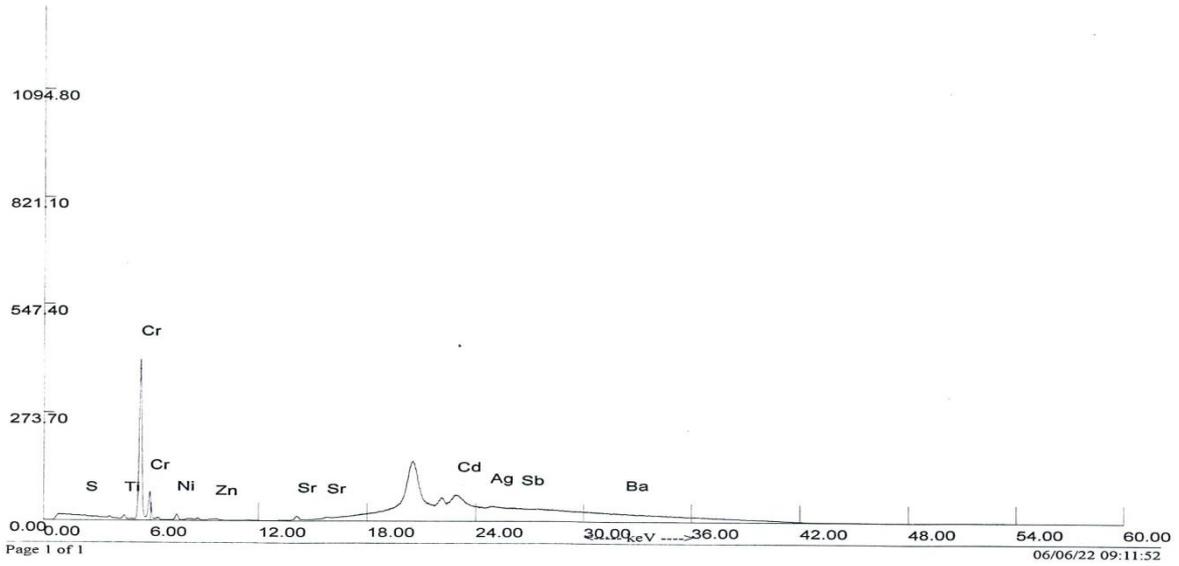
Les engrais furent utilisés dès l'antiquité où l'on ajoutait au sol de façon empirique, les phosphates des os, l'azote des fumures animales et humaines, le potassium des cendres, les Egyptiens durant des milliers d'années ont utilisé les riches limons apportés par le Nil, pour enrichir et entretenir les sols. Les engrais chimiques sont apparus avec l'industrie chimique, charbonnière et pétrolière au 19ème siècle, puis de plus en plus « purs » apparaissent des éléments de bases (NPK). [68]

#### V.3.1 Analyse par spectrométrie de fluorescence X :

Les résultats d'analyse par XRF des échantillons de déchets solides tannés au chrome et le fertilisant agricole sont présentés dans les figures 41 à 45 suivantes :

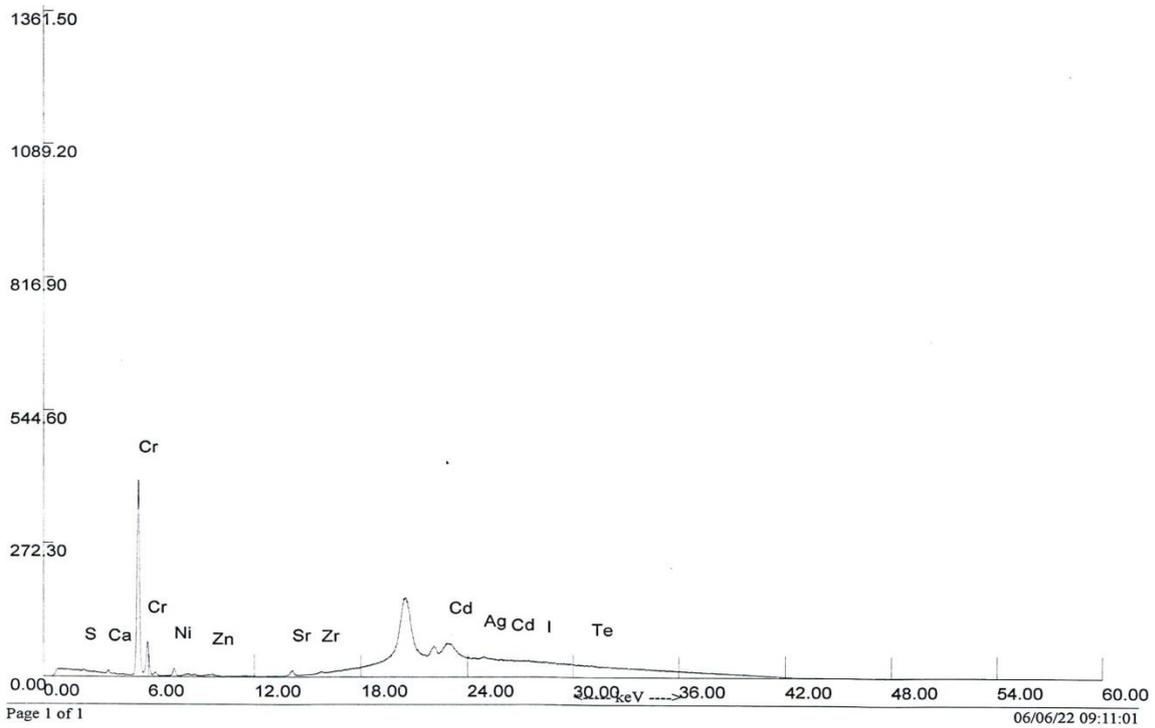


**Figure 39: Spectre de fluorescence X des dérayures.**



CS Scanné avec CamScanner

Figure 40: Spectre de fluorescence X du cuir fini face extérieure.



CS Scanné avec CamScanner

Figure 41: Spectre de fluorescence X du cuir fini face intérieure.

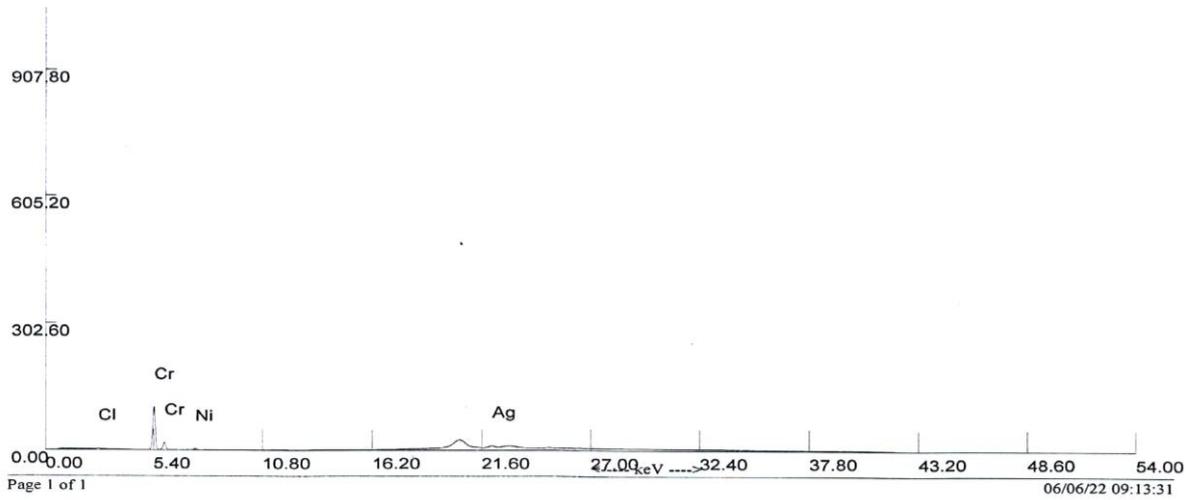
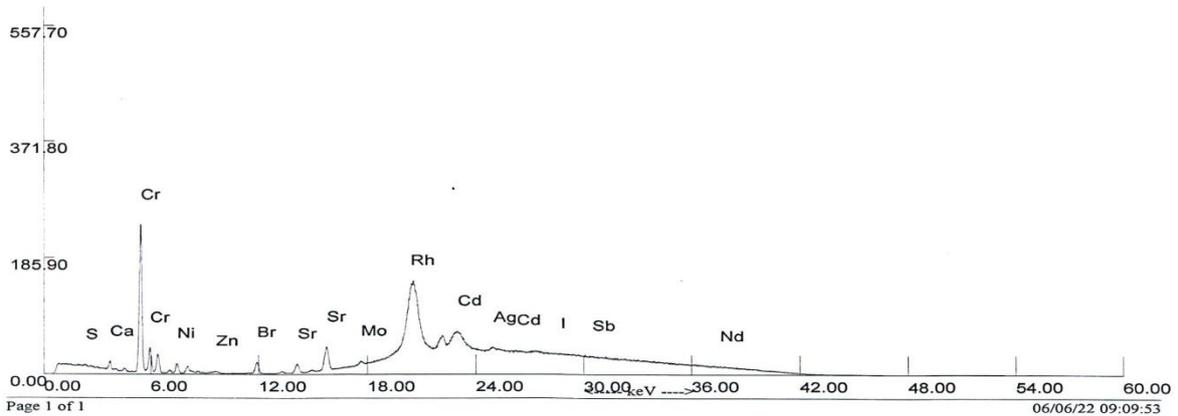


Figure 42: Spectre de fluorescence X de la croute tannée au chrome.



CS Scanné avec CamScanner

Figure 43: Spectre de fluorescence X de l'engrais.

Les Spectres de fluorescence X des échantillons analysés, montrent bien les pics du chrome et les pics secondaires du chrome ainsi que le calcium, le soufre et d'autres éléments tels que le fer, le Zinc et le potassium, dans tous les déchets solides tannés au chrome et le fertilisant agricole

## Chapitre 05

### Résultats et discussions

Le tableau N°03 présente les quantités des principaux éléments contenus dans les échantillons de déchets solides tannés au chrome et du fertilisant agricole.

**Tableau 3: Résultats d'analyse XRF.**

Eléments	Dérayures (ppm)	Croute (ppm)	Cuir fini ext (ppm)	cuir fini int (ppm)	Fertilisant (ppm)
<b>Mo</b>	4.124	-	3.055	3.548	-
<b>Zr</b>	5.466	-	6.501	6.932	93.179
<b>Sr</b>	18.876	9.453	28.046	27.586	41.720
<b>Fe</b>	392.072	-	139.434	155.013	1203.126
<b>Zn</b>	-	-	56.116	43.083	44.547
<b>Cu</b>	-	-	-	-	159.433
<b>Ti</b>	-	-	5865.067	241.098	1998.725
<b>Ca</b>	<b>5218.896</b>	<b>120.988</b>	<b>4531.313</b>	<b>6234.806</b>	<b>13161.515</b>
<b>S</b>	<b>26158.258</b>	<b>24644.338</b>	<b>39368.293</b>	<b>60899.336</b>	<b>30072.355</b>
<b>K</b>	220.732	542.274	-	-	443.518
<b>Rb</b>	-	-	-	-	9.385
<b>Cr</b>	<b>61913.164</b>	<b>57884.395</b>	<b>69338.555</b>	<b>67597.031</b>	<b>32694.086</b>
<b>Mn</b>	-	-	-	243.913	-

\*1ppm= 1 µg/g= 1 mg/kg

Les résultats des analyses chimiques indiquent que les teneurs en Cr dans les déchets solides tannés au chrome, vont de 69338.555 à 57884.395 µg/g et de 32694.086 µg/g dans le fertilisant agricole, soit environ 3.2 % en poids. Ces résultats étaient prévisibles du fait de l'utilisation des sels de chrome dans l'opération de tannage. Ces résultats sont exprimés en chrome total.

Les teneurs en S montrent des valeurs remarquables de 60899.336 à 24644.338 µg/g dans les déchets solides tannés au chrome et de 30072.355 µg/g dans le fertilisant agricole.

En ce qui concerne le Ca, les teneurs trouvées varient de 6234.806 à 120.988  $\mu\text{g/g}$  dans les déchets solides tannés au chrome et de 13161.515  $\mu\text{g/g}$  dans le fertilisant agricole. Les cinq spectres obtenus par spectrométrie XRF possèdent une quantité variable en Cr, S et Ca.

La variation des teneurs en Cr, S et Ca, trouvés dans le fertilisant agricole par rapport aux déchets solides tannés au chrome, dépend de la fraction de chaque déchet dans la masse hydrolysée. Par exemple pour le Cr on a constaté que ce dernier a baissé après hydrolyse de 50% par rapport aux déchets.

Le chrome, présent dans l'engrais obtenu par l'hydrolysate protéique des peaux tannées au chrome, a une forme trivalente et est déjà présent ; cette forme est insoluble et elle n'est pas absorbée par les plantes et les cellules des racines des plantes qui ont la capacité de bloquer le chrome trivalent sur leurs couches externes ce qui empêche son absorption.

La valeur trouvée pour le chrome est 10 fois supérieure aux normes européennes qui varient d'un pays à l'autre entre 150 à 3000 mg/kg. Afin d'y remédier deux propositions peuvent être mise en œuvre. La première consiste à mélanger des déchets de cuir non tannés aux déchets tannés et la seconde implique l'ajout de l'urée, de la farine de carnasses ou du compost vert dans le but de diluer la concentration du chrome.

Actuellement, l'agence américaine pour la protection de l'environnement(EPA), qui est responsable de la mise en œuvre du «Clear Water Act», a revu les limites de métal lourd pour fertilisants, imposés par la norme Italienne, et autorise actuellement l'emploi des hydrolysats protéiques provenant de déchets de peaux tannées au chrome, comme engrais organiques azotés.

D'autres éléments aussi ont été affichés par l'analyseur XRF, tels que Cd, Cu, Hg, Ni et Zn, mais à des valeurs non détectables.

Selon les normes européennes de compostage [69], les métaux lourds tels que Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn sont considérés comme des éléments potentiellement toxiques (EPT). Ces EPT sont les facteurs de préoccupation les plus importants car une forte concentration de ces EPT peut pénétrer dans le système sol-plante et affecter les mécanismes naturels des racines et des micro-organismes qui régulent le transport et l'accumulation à partir de la terre qui se retrouve dans la partie comestible des légumes. Tout au long de la chaîne alimentaire, les EPT peuvent s'accumuler à

## Chapitre 05

### Résultats et discussions

l'intérieur des organes humains ou animaux, entraînant des effets d'empoisonnement, des cancers, etc. Par conséquent, les EPT présentent indirectement un risque potentiel pour la santé humaine [70-71]. Les concentrations de métaux lourds présents dans tous les engrais produits au cours de cette étude étaient bien en dessous des limites mentionnées dans les normes techniques européennes.

La faible concentration de métaux lourds dans les produits hydrolysés garantit l'application potentielle de ces hydrolysats comme engrais.

**Tableau 4: Norme française pour les teneurs en métaux lourds dans les composts en ppm [72].**

Métaux lourds	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr
Normes (ppm)	2-5	100	50	150	400	150-3000

#### V.3.2 Analyse des nutriments

Le tableau 5 présente les résultats de caractérisation du fertilisant agricole.

**Tableau 5: Résultats de caractérisation du fertilisant agricole.**

Cendres	(%)	11.90
Humidité	(%)	16,20
pH	-	4,6
Azote total	(N%)	11.50
Azote organique	(N%)	11.40
Azote ammoniacal	(N%)	0.10
Carbone organique d'origine biologique	(C%)	40.12
Rapport C/N	%	3.55

Nous avons aussi effectué d'autres analyses supplémentaires au sein du Centre National des Textiles et des Cuirs (CNTC) qui se sont portés sur la composition chimique des éléments fertilisants dans l'engrais produit.

Les résultats sont consignés dans le tableau :

<b>Eléments</b>	<b>Concentration mg/kg</b>
Phosphore totale (P)	<b>862</b>
Potassium (K)	<b>443.515</b>
Matière organique	<b>810.21</b>
Cadmium total	<b>&lt;0.5 mg/kg</b>
Nickel total	<b>&lt;1 mg/kg</b>
Mercuré total	<b>&lt;0.1 mg/kg</b>

La teneur en cendres du fertilisant agricole obtenu était d'environ 11.9 %, ce qui est principalement dû à la présence de matières inorganiques dans le fertilisant. Les résultats obtenus sont en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs. [73]

La teneur en humidité déterminée dans le fertilisant agricole était de 16,20 % et, en général, elle peut varier considérablement en fonction des conditions environnementales de stockage. Cette valeur est en accord avec d'autres études réalisées sur des fertilisants agricoles [73].

Les nutriments essentiels primaires et non minéraux : azote, phosphore, potassium, carbone et ammoniac sont présents dans le fertilisant agricole final. La présence de nutriments est en faveur de proposer une application positive du fertilisant, obtenu à partir du déchet de cuir, en agriculture comme engrais. L'azote est le principal composant important des protéines, nécessaire à la croissance des plantes et à leur développement. La quantité d'azote trouvée dans le fertilisant était fonction de la quantité de l'azote contenu dans les déchets initialement chargée dans le réacteur. La valeur trouvée dans l'échantillon d'engrais était de 11.5 %.

La valeur d'azote ammoniacal trouvée dans le fertilisant était de 0,10 %.

L'azote ammoniacal est une source de nourriture rapidement disponible pour les cultures, tandis que l'azote lié aux molécules organiques doit subir un processus de minéralisation par les microorganismes du sol.

La quantité de phosphore trouvée était de 862 ppm (0.086 %).

La quantité de potassium total détecté était très faible et il représentait une valeur de 443.515 ppm (0.044 %). En ce qui concerne le carbone organique la teneur trouvée était de 40.12%.

Le rapport C/N est un paramètre important qui renseigne sur la décomposition de la matière organique dans le sol car un microorganisme qui décompose la matière organique utilise le carbone comme source d'énergie et l'azote pour la construction d'une structure cellulaire.

Les matériaux avec un rapport C/N élevé ( $> 10$ ) facilitent les processus d'humification, ce qui enrichit le sol de resynthétiser les molécules organiques de poids moléculaire élevé, représentant un facteur important pour augmenter la fertilité et la qualité structurale du sol. [74]

Au contraire, des rapports C/N faibles ( $< 10$ ) stimulent fortement le processus de minéralisation de la matière organique, fournissant de grandes quantités d'azote disponible ; cela modifie davantage le processus global vers une minéralisation rapide, accentuant la fonction d'engrais et productif en ce qui concerne l'amélioration de la qualité du sol.

L'échantillon analysé présentait un rapport C/N très faible, de 3.55%. Cette valeur est en accord avec les données dans une étude concernant les engrais d'origine organique. [75]

Donc le produit est caractérisé par un haut contenu d'azote organique, présent surtout dans les scléroprotéines, il peut être utilisé sur chaque type de terrain et pour une vaste gamme de cultures.

En effet le relâchement d'azote dans le terrain est lié aux processus de minéralisation et d'humidification de la matière organique, qui dépend des conditions pédoclimatiques.

Ce produit est particulièrement indiqué pour la fertilisation de :

- Rizières
- Vergers
- Maïs
- Tournesol
- Betteraves à sucre
- Vignobles et,

Pour toute culture qui tire bénéfice du relâchement lent des principaux éléments de la surgénération du terrain dans la mesure où ce produit intègre un contenu élevé en matières organiques qui contribue à une nourriture équilibrée des plantes.

#### **V.4 Etude technico-économique :**

##### **Introduction :**

Le groupe Leather Industry - EPE/SPA, a pour objectif de présenter et de préciser la nature du projet de fabrication de fertilisants agricoles en solution du problème environnemental majeur que représentent les déchets industriels issus du processus de fabrication des cuirs.

Ainsi, cette future usine va traiter ces déchets au moyen d'un processus technologique de récupération chimique dont la phase de caractérisation principale et la plus significative est l'hydrolyse dans un environnement contrôlé, grâce à laquelle la substance protéique contenue dans les déchets est transformée en un « hydrolysate protéique ».

#### **Entreprises filiales concernées par le projet (Filière Tannerie/Mégisserie):**

- Tannerie de Jijel - TAJ / EPE-Spa
- Tannerie de Djelfa - THP / EPE-Spa
- Tannerie d'El Amria - TAFNA / EPE-Spa
- Mégisserie de Rouiba - TAMEG / EPE-Spa
- Mégisserie de Batna - MEGA / EPE-Spa

De plus que même le secteur privé de production en cuir, qui représente 60% du marché national, pourrait approvisionner cette usine par les déchets engendrés par les sociétés privées intéressées.

Actuellement, le volume impressionnant de ces déchets pose de sérieux problèmes de stockage et également de paiement de taxes de pollution (instaurées en 2006) très lourdes à supporter.

Ces déchets tannés sont stockés dans les unités de production depuis la fermeture en 1997 d'une usine sise à Ain Defla qui en assurait le recyclage en un produit utilisé en manufacture, le synderme ou cuir reconstitué.

Les déchets des cuirs cumulés et stockés depuis 25 ans au sein des cinq (5) unités de production de cuir de la société ACED sont estimés à 100.000 tonnes et ce, en plus des nouveaux déchets générés par ces mêmes unités s'élevant à 7.500 tonnes annuellement.

#### **V.4.1 Terrain et constructions :**

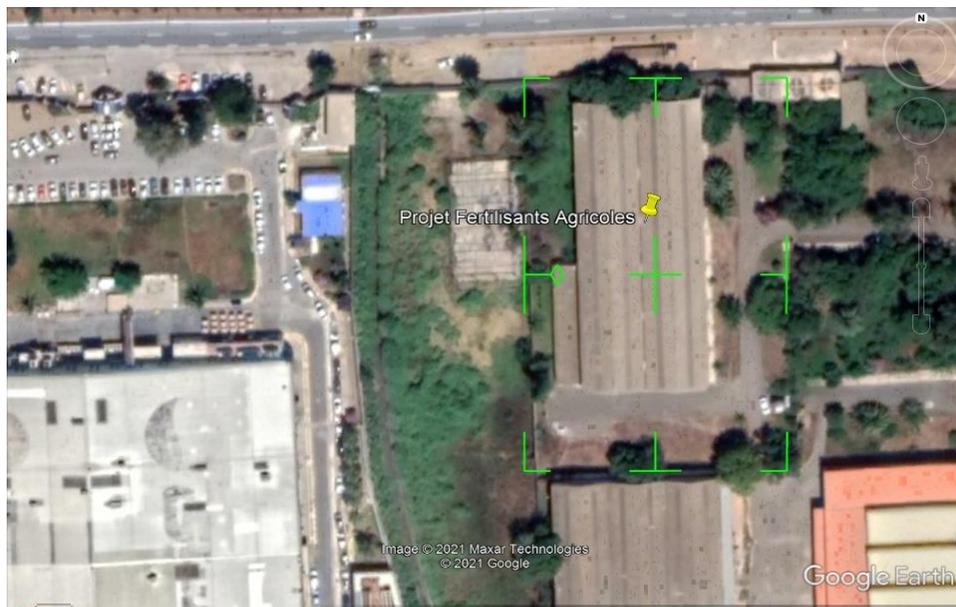
L'aire d'exploitation et les bâtiments destinés pour le projet sont les suivants :

- Locaux pour personnel (cantine, vestiaires, W.C et douches): **30 m<sup>2</sup>** ;
- Hangar de transformation des déchets solides : **2163 m<sup>2</sup>** ;

Sera composé d'un (e) :

- Local technique où Local chaudière ;

- Local traitement de l'eau ;
  - Local tableau électrique ;
  - Zone de stockage de déchets solides de cuirs ;
  - Zone d'installation des équipements de transformation ;
  - Zone de stockage des produits fertilisants ;
  - Aire de circulation + réservoir d'eau anti incendie + réservoir fuel + parking + espace vert d'une surface de **2861 m<sup>2</sup>**.
- ⇒ Surface totale du site est de **5054 m<sup>2</sup>** ;



**Figure 44: Plan d'aménagement du site d'exploitation.**

#### **V.4.2 Equipements nécessaires : Les équipements nécessaires pour cette unité seraient :**

- Chargeur sur pneus.
- Citerne à gasoil 3000 litres.
- Mobilier et matériel de bureau.
- Aménagement du site y compris poste de transformateur et groupe électrogène.
- Volucompteur pour gasoil.
- Citerne sur roues 1000 litres.
- Véhicule utilitaire 4X4.

- Pièces de rechange.
- Equipements de Production.

#### **V.4.3 Matières premières et consommables :**

Déchets de cuirs.

-Utilités : électricité, eau.

#### **V.4.4 Capacité de production :**

Nous considérons une usine qui traite **30 Tonnes/Jour** de déchets, soit un traitement d'environ :  
 $30 \text{ T/J} * 250 \text{ jours} = \text{environ } 7500 \text{ tonnes / an}$  de déchets sont valoriser.

⇒ La production d'engrais est estimé à **15 Tonnes/Jour** équivalent à 3750 Tonnes de fertilisant par année.

⇒ Le stock de déchets à sec peut assurer le fonctionnement le l'usine pendant 250 jours/an et durant **13 années**.

#### **V.4.5 Processus de fabrication :**

De la vapeur d'eau sous pression est introduite dans la sphère, ce qui déclenche le processus d'hydrolyse des molécules organiques, cela dure environ 30 à 60 minutes, la température et la pression atteignent environ 150°C et 5 bars, assurant ainsi une stérilisation complète du produit.

Le fertilisant sera conditionné dans des sacs.

#### **V.4.6 Le marché et la clientèle :**

La valorisation des déchets de cuir doit se produire vu sa toxicité. L'unité transforme ces déchets en fertilisant. Les marchés internes et externes existent et sont actifs. La possibilité d'exportation du produit peut être envisagée

#### **V.4.7 Produits / Prix :**

Le sachet de 25 Kg est estimé à 2000 DA

#### **V.4.8 Schéma des investissements :**

Ce procédé est développé par la société italienne la société ORGANAZOTO SPA sise À PISE Via della Spira, 26, riche d'une expérience de 30 ans dans la production et vente d'engrais organiques et minéraux obtenus à partir du traitement des déchets des tanneries. Le tableau suivant résume l'estimation de l'investissement.

## Chapitre 05

### Résultats et discussions

**Tableau 6: Structure & coût des investissements du projet.**

Désignations		Euros (\$)	Dinars (DA)
<b>Contrat avec ORGANAZOTO Srl</b>	Know-how et ingénierie du processus	80.000	8.640.000
	Know-how recueil de données et cahier de gestion	50.000	5.400.000
	Prestation d'étude d'engineering civil de réalisation	40.000	4.320.000
	Vérification des travaux de génie civil et des infrastructures	15.000	1.620.000
	Equipements de Production	1.691.000	182.628.000
	Pièces de rechange	76.000	8.208.000
	Montage, contrôle et mise en service	190.000	20.520.000
	Formation en Italie	30.000	3.240.000
	<b>Sous Total Acquisition de l'Etranger (A)</b>	<b>2.172.000</b>	<b>234.576.000</b>
	<b>Investissements et équipements à acquérir localement</b>	Aménagement du site y compris poste de transformateur et groupe électrogène	
Mobilier et matériel de bureau			430.000
Chargeur sur pneus			17.000.000
Citerne à gasoil 3000 litres			600.000
Volucompteur pour gasoil			500.000
Citerne sur roues 1000 litres			240.000
Véhicule utilitaire 4X4			3.000.000
Bloc Administratif (Type Chalet)			600.000
<b>Sous Total Acquisition Localement (B)</b>			<b>422.370.000</b>
<b>Coût Estimatif du Projet (A) +(B)</b>			<b>656.946.000</b>

**Tableau 7:La répartition des dépenses d'investissements du projet.**

	<b>En DA</b>	<b>%</b>
Equipements importés	234.576.000	35,70%
Investissements et équipements acquis localement	422.370.000	64.30%
<b>Total</b>	<b>656.946.000</b>	<b>100%</b>

## **Conclusion générale**

### Conclusion

Etant le premier projet de transformation de déchets de cuir en fertilisant agricole en Afrique, la technologie présentée dans cette étude consiste à transformer ces déchets par un procédé d'hydrolyse en utilisant de l'eau surchauffée. Le procédé peut être défini entièrement comme « vert », car aucun produit chimique ne rentre dans la réaction d'hydrolyse.

Selon les techniques d'analyse disponibles, l'engrais obtenu a fait l'objet de plusieurs analyses physico-chimiques.

L'analyse élémentaire a été effectuée pour mesurer à la fois la concentration des nutriments et des métaux lourds. Globalement, cette analyse a démontré que le fertilisant répond aux normes européennes relatives aux engrais organiques. Par contre le taux de chrome total obtenu était largement supérieur à la norme. Il faudrait inclure au processus d'hydrolyse des déchets non tannés ou des peaux brutes qui présentent des défauts et qui ne peuvent pas être utilisés pour la fabrication du cuir. On peut aussi mélanger cet engrais à de l'urée, de la farine de carnasses et du compost vert afin de diminuer la concentration de cet élément. Une troisième proposition peut être mise en œuvre par l'ajout d'une étape de lavage des déchets tannés avant de procéder à l'hydrolyse.

Le fertilisant à base de déchets de cuir tannés obtenu était constitué d'azote, de micronutriments et un pH neutre ce qui implique l'application directe de ce dernier comme biostimulant de l'activité microbienne du sol par fertirrigation et comme stimulant de la croissance des plantes.

En perspective, une série de tests de germination doit être effectuée pour montrer que le produit n'a pas d'effet phytotoxique. Ainsi que des analyses sur l'air rejeté par les cheminés du four de dessiccation afin de ne pas provoquer une pollution d'air.

Valoriser les déchets de cuir pour réaliser d'autres matériaux qui peuvent être utilisés dans le domaine de traitement des eaux usées, des effluents gazeux ou de fabrication de membrane.

### Références bibliographiques

- [1] Kanagaraj J, Senthilvelan T, Panda RC, Kavitha S (2015) . *Eco-friendly waste management strategies for greener environment towards sustainable development in leather industry: a comprehensive review*. J Clean Prod ;89:1–17.
- [2] Masilamani D, Madhan B, Shanmugam G, Palanivel S, Narayan B (2016) . *Extraction of collagen from raw trimming wastes of tannery: a waste to wealth approach*. J Clean Pr ;113:338–44.
- [3] Rajamani S.G. (2012). *Recent developments in cleaner production and environment protection in world leather sector*. ICAMS 2012–4th international conference on advanced materials and systems.
- [4] Wang B, Lin W, Ma CH, Zhang MR (2001) . *Recovery of leather waste materials basis, present and future situation of utilization of collagen*. Leather Chemicals;18(3):10–4.
- [5] Kumaraguru S, Sastry TP, Rose C (1998). *Hydrolysis of tannery: fleshings using pancreatic enzymes: a biotechnological tool for solid waste management*. J Am Leather Chem Assoc;93(2):32–9.
- [6] Rouse JG, Van Dyke ME (2014) . *A review of keratin-based biomaterials for biomedical applications*. Materials ;3(2):999–1014.
- [7] Shavandi A, Silva TH, Bekhit AA, Bekhit AEA (2017). *Keratin: dissolution, extraction and biomedical application*. Biomaterials Science;5(9):1699–735.
- [8] Sundar VJ, Raghavarao J, Muralidharan C, Mandal AB (2011). *Recovery and utilization of chromium-tanned Proteinous wastes of leather making: A review*. Crit Rev Environ Sci Technol.;41(22):2048–75.
- [9] Jiang H, Liu J, Han W. *The status and developments of leather solid waste treatment: A mini-review*. Waste Manag Res. 2016;34(5):399–408.
- [10] Zoccola, M.; Aluigi, A.; Patrucco, A.; Tonin, C (2012). *Extraction, processing and applications of wool keratin*. In Keratin Structure, Properties and Applications; Dullaart, R.; Mousquès, J.; Nova science publishers, NewYork, USA.

## Références bibliographiques

---

- [11] Holkar, C.; Jadhav, A.; Bhavsar, P.; Kannan, S.; Pinjari, D.; Pandit, A (2016). *Acoustic Cavitation Assisted Alkaline Hydrolysis of Wool Based Keratins To Produce Organic Amendment Fertilizers*. ACS Sustainable Chem. Eng., 4 (5), 2789–2796.
- [12] KOUADIO N'g J S (2007). *Contribution à l'amélioration de la qualité des cuirs sales verts de bovins au Sénégal et destinés à l'exportation : cas de la société de gestion des abattoirs du Sénégal (SOGAS)*. SENEGAL
- [13].Montagnat-Rentier C, (2014). *Vieillesse de la peau et les produits cosmétiques anti-âge actuels en pharmacie : la réglementation, leur composition, leur efficacité et l'attente des clients*.
- [14] <https://www.larousse.fr/encyclopedie/medical/peau/15217>
- [15] <https://biologiedelapeau.fr/spip.php?article10>
- [16]. WILLIAM J. BANKS., (1981) *applied veterinary histology*.-572p
- [17] DAIROU D., (1980) *Les cuirs et peaux au Cameroun*. Thèse : Méd. Vét. : Dakar ; 9.
- [18] JEANNIN A. ; LOBRY M. et ROBINET A., (1971) *Manuel des agents du conditionnement des cuirs et peaux en zone tropicale*.-2e éd.- Paris : IEMVT.-143 p.
- [19] VARNALI.T (1987). *what is leather?* Bogazici University, faculty of arts and science, department of chemistry Bebek 80815 Istanbul- Turkey.
- [20] Rabchi F.Z et Mezilekh S (2014). *Quantification des déchets solides et liquides de la tannerie de Rouïba*. Université Mohamed Bouguerra Boumerdes.
- [21] Rbil K (2010). *Formation d'agrégats de hauts poids moléculaire dans la gélatine et comportent en solution aqueuse*. INP de Toulouse
- [22] Kessous C, (1999) *Biochimie structural*. Office des publications universitaires.
- [23] Yon J (1998). *Structure et dynamique conformationnelle des protéines*. Edition Hermann, 115 ; bd St-Germain, paris (VI)
- [24] <https://sites.google.com/site/tpecheveuxetcoloration/le-cheveu>
- [25] Bourbonnais G. *Les molécules de la vie, les protéines, cheveu vu au microscope électronique. Le cheveu est fait de kératine*. Cécep de Sainte-Foy.
- [26] Gschmeissner S. *Le collagène, l'analyse des électrons microphotographie (SEM) de faisceaux de collagène de la délicate connective-tissue endoneurium-23895548.html*. ID de l'image : BATF0C.

## Références bibliographiques

---

- [27] Gschmeissner S. *Tissu conjonctif dense couleur de l'analyse des électrons Microphotographie SEM principal composant collagène tissulaire* Grossissement x 1500 lorsque-43222131.html. ID de l'image : CE8X7F.
- [28] Donald.V Judith G.V (1998) . *Biochimie*. Deuxième édition 1995, par John Wiley et Sons, Inc, version française, De boeck Université s.a
- [29] M.M.Taylor., Diefendorf.E.J., Thomson.C.J., E.M.Brown., W.N.Marmer (1996) .*Extraction of value added by-products from the treatment of chromium-containing collagenous waste generated in the leather industry*. Bol.Tec. AQEIC, N°3. 124-150.
- [30] Debra Osinsky. Chapitre 8 - *Le cuir, la fourrure et la chaussure*. In : *encyclopédie de sécurité et de santé au travail*. 3 ème édition française.
- [31] DJEDDI.F et MEFTAHL.L (2017), *Substitution de collagène – étude paramétriques*.
- [32] MANN B.R., MCMILLAN M.M. *The chemistry of leather industry (New Zealand Institute of Chemistry)* <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/animal/5C.pdf>.
- [33] Tannage des cuirs et peaux Février 2003.
- [34] l'actualité chimique - janvier 2006 - n° 293, É.Degache et A.-L. Hans, *Le chrome et ses complexes pour le tannage des peaux*.
- [35] Rapport interne de la TAMEG n°1, (2001). État de la gestion des déchets rejetés.
- [36] Rapport interne de la TAMEG n°2, (2007). Dossier : STOCK.PCH.PE 2006.
- [37] SMAILI. S., *Récupération des déchets de peaux brutes algériennes et leur valorisation dans l'industrie papetière à base d'alfa*. UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, Thèse de doctorat, 2020.
- [38] O'Flaherty F, Roddy W.T, Lollar R.M. *The chemistry and technology of leather*. Volume II. Krieger Publishing Company, Florida, 1978
- [39] MARTINETTI R. (1994) . Thèse *Contribution à la labellisation « Ecoproduit » de cuirs tannés aux sels de chrome : étude de la mobilité du chrome*.
- [40] FONTAINE.M, Thèse 2017. *Etude l'évolution de la teneur en chrome hexavalent dans le cuir, influence des conditions de fabrication et importance des facteurs environnementaux*, université de Claude Bernard Lyon 1.
- [41] ALEXEFF. G. V., STAIN K., PARTER.P., ZEISC.L., POPEJOY.G., MURCHISUN. G., (1989), *Science and Total Environment.*, 86, 159-68.
- [42] LOSI. M. E. AMRHEIN. C. FRANKENBERGER. Jr. WT. (1994), « *Environmental biochemistry of chromium* », *Reviews of environmental and Toxicology*, 136, 91 – 121.
- [43] GUEGUENT. 1974 – 1975. « *Mémoire sur le chrome*. »

## Références bibliographiques

---

- [44] LIANB. C.N., TABATABAI. M.A. (1978) « *Effect of trace éléments on nitrification in soils.* » J. Environ. Qual.7. N° 2. 291 – 293.
- [45] BENMOUSSA. H, ( 1983) « *Inhibition de la nitrification : cas de quelques toxiques minéraux et organiques* ». Thèse de 3ème cycle. Université de Rennes France. STEKES. R. L., CORMING. D.R., EARL.N.J.
- [46] JALCA. (1981) « *the effects of soil chromium (III) on the growth and chromium absorption of various plants.* » 76. N°3. 102 – 125.
- [47] Moulinier. H., MAZOYER. R. (1968 )« *Contribution à l'étude de l'action du Cr sur la croissance des végétaux* ». ANN. 19. N°5. 553 – 567.
- [48] HAMOUCHE. A (2007) .Thèse : *Etude de l'incinération des produits chromés de l'industrie du cuir de la Tannerie-Mégisserie de Rouïba.* UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES
- [49] WEINER. R(1975) « *Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux.* » Ed. EYROLLES, PARIS
- [50] MEINK.F., STOOFF.H., KOHL SCHUTTER.H.( 1970). « *les eaux résiduaires industrielles.* » Ed.MASSON et Cie. Paris
- [51] HUYTUE.B., CABRIDENC.R., LEPAILLEUR..H (1971) « *Etude de la toxicité des sels de Cr vis-à-vis des micro-organismes responsables de l'épuration.* » « *Terre et eaux* ».66. 13 – 17.
- [52] LAVESQUE. (1974) « *Les micro-polluants minéraux dans les eaux superficielles.* » rapport N° 5. Cr – Cu – Ni.
- [53] Les Transformeurs, (Janvier 1988) Agence Nationale pour la récupération et l'élimination des déchets et CTC., *La filière cuir. Valorisation des déchets.*
- [54] Therry P. (Mai 2000.) *Evolution du marché de la peau brute : Contraintes environnementales et sanitaires.* CTC Lyon France.
- [55] M. Aloy. *Incineration des déchets de la fabrication du cuir.* Technicuir n°4. 18e année. CTC. Lyon. Avril 1984.
- [56] TAHIRI.S, GUARDIA.M , (2009) *Review,Treatment and Valorization of Leather Industry Solid Wastes.* Chouaïb Doukkali University. Morocco , University of Valencia, Spain.
- [57] STEFAN.D.S, BOSOMOIU.M , CONSTANTINESCU.R.R and IGNAT.M , (2021) *Review, Composite Polymers from Leather Waste to Produce Smart Fertilizers* , University Politehnica of Bucharest and National Research & Development Institute for Textiles and Leather, Romania
- [58] NOGUEIRRA. F.G.E et al. / *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1064–1069 , *Recycling of solid waste rich in organic nitrogen from leather industry: Mineral nutrition of rice plants,* Universidade Federal de Lavras , Brazil

## Références bibliographiques

---

- [59] Teixeira - J. H.H.R.Schor et E.L *The Fundamental Rotational-Vibrational Band of CO and NO*, Chem. Ed
- [60] MAZET.V (2005) , thèse de Doctorat : *Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques : estimation de la ligne de base et du spectre de raies*, Université Henri Poincaré, Nancy 1. France
- [61] MAECHLER.L (2010) , *Dépôts de films organosiliciés réalisés par Décharge à Barrière Diélectrique homogène à la Pression Atmosphérique Applications aux films multicouches*, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE.
- [62] <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>
- [63] Horst.C , Tetsuya.S , Leslie.S , (2006) *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. (Eds.), Springer
- [64] J.-P. Eberhart, (1997) *Analyse structurale et chimique des matériaux.*, Dunod (Paris).
- [65] *Dean's Analytical Chemistry Handbook*. Patnaik, McGraw\_Hill, New York, 2004
- [66] Vogel. J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes, M.J.K. Thomas, (2005) *Analyse chimique quantitative* de 6ème édition, De Boeck Université.
- [67] V.Thirion-Merle (2014) , « *Spectrométrie de fluorescence X* », in *circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes*, P.Dillmann et L.Bellot-Gurlet, Ed.Editions des archives contemporaines, p.291-298.
- [68] - CHAFI .M, *Vicia faba L.*, (2011), *Un engrais pour la réhabilitation des zones marginalisées (zones arides et semi-arides) algériennes*, Thèse de doctorat, Université d'Oran.
- [69] *Heavy metals and organic compounds from wastes used as organic fertilizers* ENV.A.2./ETU/2001/0024, [http://ec.europa.eu/environment/waste/compost/pdf/hm\\_finalreport.pdf](http://ec.europa.eu/environment/waste/compost/pdf/hm_finalreport.pdf). July 2004.
- [70] Islam, E. ul.; Yang, X.; He, Z.; Mahmood, Q (2007) , *Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops*. J Zhejiang Univ Sci B., 8(1), 1–13.
- [71] Lopes, C.; Herva, M.; Franco-Uría, A.; Roca, E (2011) . *Inventory of heavy metal content in organic waste applied as fertilizer in agriculture: evaluating the risk of transfer into the food chain*. Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 18, 918-39.

## Références bibliographiques

---

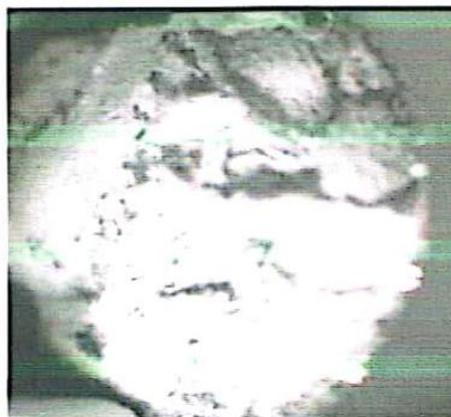
- [72] P. SCHAUNER (1994) : *Compostage des déchets fermentescibles issus de collectes sélectives, systèmes d'affinage a haut rendement*, Sivom de Bapaume, France, 1re édition.
- [73] Bergen, W. V. (1970) *Wool Handbook*; 3rd ed.; Interscience Publishers: New York, USA.
- [74] Heathwaite, A.; Göttlich, K. (1993) *Mires Process, Exploitation and Conservation*; John Wiley & Sons Ltd, London, UK.
- [75] Hartz, T.K.; Johnstone, P.R (2006) . Nitrogen Availability from *High-nitrogen-containing Organic Fertilizers*. Hort Technology. 16, 39-42.

## Annexes

## Annexe 1: Bulletin d'analyse XRF des dérayures.

XL3t-106399

Reading No 687  
 Mode Soil  
 Time 2022-04-19 14:10  
 Duration 132.19  
 Units ppm  
 Sigma Value 4  
 Sequence Final  
 Flags  
 SAMPLE cuire chute  
 LOCATION  
 INSPECTOR  
 COR 1  
 COR 2  
 MISC  
 NOTE



Ele	ppm	+/-	$\pm 2\sigma$
Mo	4.124	+/-	2.138
Zr	5.466	+/-	1.792
Sr	18.876	+/-	1.824
U	<LOD	:	4.081
Rb	<LOD	:	2.109
Th	<LOD	:	2.871
Pb	<LOD	:	4.611
Au	<LOD	:	4.246
Se	<LOD	:	3.458
As	<LOD	:	3.562
Hg	<LOD	:	9.916
Zn	<LOD	:	8.362
W	<LOD	:	27.087
Cu	<LOD	:	15.086
Ni	<LOD	:	12.459
Co	<LOD	:	9.389
Fe	392.072	+/-	40.302
Mn	<LOD	:	214.728
Cr	61913.164	+/-	251.597
V	<LOD	:	33.021
Ti	<LOD	:	92.889
Sc	<LOD	:	36.946
Ca	5218.896	+/-	187.626
K	220.732	+/-	121.591
S	26158.258	+/-	1529.009
Ba	<LOD	:	59.987
Cs	<LOD	:	14.600
Te	<LOD	:	39.552
Sb	<LOD	:	18.926
Sn	<LOD	:	16.256
Cd	<LOD	:	17.016
Ag	<LOD	:	11.518
Pd	<LOD	:	14.873

Annexe 2: Bulletin d'analyse XRF du cuir fini face extérieure.

XL3t-106399

Reading No 688  
 Mode Soil  
 Time 2022-04-19 14:13  
 Duration 120.39  
 Units ppm  
 Sigma Value 4  
 Sequence Final  
 Flags  
 SAMPLE cuire composite  
 LOCATION  
 INSPECTOR  
 COR 1  
 COR 2  
 MISC  
 NOTE



Ele	ppm	+/-	±2σ
Mo	3.055	+/-	1.977
Zr	6.501	+/-	1.726
Sr	28.046	+/-	1.934
U	<LOD	:	3.732
Rb	<LOD	:	1.874
Th	<LOD	:	2.573
Pb	<LOD	:	4.049
Au	<LOD	:	3.747
Se	<LOD	:	3.024
As	<LOD	:	3.162
Hg	<LOD	:	8.647
Zn	56.116	+/-	7.152
W	<LOD	:	22.835
Cu	<LOD	:	14.485
Ni	<LOD	:	10.952
Co	<LOD	:	7.804
Fe	139.434	+/-	29.921
Mn	<LOD	:	173.008
Cr	69338.555	+/-	286.671
V	<LOD	:	63.830
Ti	5865.067	+/-	170.563
Sc	<LOD	:	38.010
Ca	4531.313	+/-	192.055
K	<LOD	:	194.576
S	39368.293	+/-	1998.280

Annexe 3: Bulletin d'analyse XRF du cuir fini face intérieure.

XL3t-106399

Reading No 689  
 Mode Soil  
 Time 2022-04-19 14:17  
 Duration 120.58  
 Units ppm  
 Sigma Value 4  
 Sequence Final  
 Flags  
 SAMPLE cuire comp 2  
 LOCATION  
 INSPECTOR  
 COR 1  
 COR 2  
 MISC  
 NOTE



Ele	ppm	+/-	±2σ
Mo	3.548	+/-	1.956
Zr	6.932	+/-	1.707
Sr	27.586	+/-	1.891
U	<LOD	:	3.713
Rb	<LOD	:	1.903
Th	<LOD	:	2.609
Pb	<LOD	:	3.930
Au	<LOD	:	3.631
Se	<LOD	:	2.959
As	<LOD	:	3.130
Hg	<LOD	:	8.317
Zn	43.083	+/-	6.548
W	<LOD	:	22.615
Cu	<LOD	:	13.859
Ni	<LOD	:	10.561
Co	<LOD	:	7.472
Fe	155.013	+/-	29.951
Mn	243.913	+/-	110.720
Cr	67597.031	+/-	281.240
V	<LOD	:	40.178
Ti	241.098	+/-	75.335
Sc	<LOD	:	41.480
Ca	6234.806	+/-	218.672
K	<LOD	:	193.427
S	60899.336	+/-	2431.896
Ba	<LOD	:	690.656
Cs	<LOD	:	177.278
Te	<LOD	:	436.837
Sb	<LOD	:	213.363
Sn	<LOD	:	165.577
Cd	<LOD	:	209.009
Ag	<LOD	:	134.833
Pd	<LOD	:	263.798

Annexe 4: Bulletin d'analyse XRF de la croûte tannée au chrome.

XL3t-106399

Reading No 686  
 Mode Soil  
 Time 2022-04-19 14:05  
 Duration 137.44  
 Units ppm  
 Sigma Value 4  
 Sequence Final  
 Flags  
 SAMPLE CUIRE  
 LOCATION  
 INSPECTOR  
 COR 1  
 COR 2  
 MISC  
 NOTE



Ele	ppm	+/-	±2σ
Mo	<LOD	:	5.737
Zr	<LOD	:	4.510
Sr	9.453	+/-	2.776
U	<LOD	:	6.885
Rb	<LOD	:	3.639
Th	<LOD	:	4.864
Pb	<LOD	:	7.102
Au	<LOD	:	7.556
Se	<LOD	:	6.014
As	<LOD	:	5.694
Hg	<LOD	:	17.334
Zn	<LOD	:	12.484
W	<LOD	:	47.890
Cu	<LOD	:	27.193
Ni	<LOD	:	22.672
Co	<LOD	:	13.218
Fe	<LOD	:	76.668
Mn	<LOD	:	382.661
Cr	57884.395	+/-	227.384
V	<LOD	:	29.203
Ti	<LOD	:	80.711
Sc	<LOD	:	17.094
Ca	120.988	+/-	63.461
K	542.274	+/-	118.349
S	24644.338	+/-	1382.088
Ba	<LOD	:	57.148
Cs	<LOD	:	13.773
Te	<LOD	:	37.600
Sb	<LOD	:	18.315
Sn	<LOD	:	15.641
Cd	<LOD	:	16.838
Ag	<LOD	:	11.453
Pd	<LOD	:	14.006

Annexe 5: Bulletin d'analyse XRF de l'engrais.

XL3t-106399

Reading No 690  
 Mode Soil  
 Time 2022-04-19 14:21  
 Duration 120.54  
 Units ppm  
 Sigma Value 4  
 Sequence Final  
 Flags  
 SAMPLE fertilisant  
 LOCATION  
 INSPECTOR  
 COR 1  
 COR 2  
 MISC  
 NOTE



Ele	ppm	+/-	±2σ
Mo	<LOD	:	3.179
Zr	93.179	+/-	3.209
Sr	41.720	+/-	2.307
U	<LOD	:	4.238
Rb	9.385	+/-	1.742
Th	<LOD	:	3.101
Pb	<LOD	:	4.700
Au	<LOD	:	4.285
Se	<LOD	:	3.402
As	<LOD	:	3.563
Hg	<LOD	:	8.961
Zn	44.547	+/-	7.097
W	<LOD	:	24.023
Cu	159.433	+/-	14.434
Ni	<LOD	:	11.835
Co	<LOD	:	12.229
Fe	1203.126	+/-	52.319
Mn	<LOD	:	141.311
Cr	32694.086	+/-	161.682
V	<LOD	:	37.014
Ti	1998.726	+/-	89.396
Sc	<LOD	:	47.278
Ca	13161.515	+/-	251.940
K	443.518	+/-	117.326
S	30072.355	+/-	1424.408