



**HAL**  
open science

# Étude de l'évolution de la teneur en chrome hexavalent dans le cuir, influence des conditions de fabrication et importance des facteurs environnementaux

Mathilde Fontaine

► **To cite this version:**

Mathilde Fontaine. Étude de l'évolution de la teneur en chrome hexavalent dans le cuir, influence des conditions de fabrication et importance des facteurs environnementaux. Chimie analytique. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1155 . tel-01684756

**HAL Id: tel-01684756**

**<https://theses.hal.science/tel-01684756>**

Submitted on 15 Jan 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre NNT : 2017LYSE1155

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein de  
**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale N° 206**  
**Ecole Doctorale de Chimie de Lyon**

**Spécialité de doctorat** : Chimie Analytique

Soutenue publiquement le 19/09/2017, par :

**Mathilde Fontaine**

---

# **Etude de l'évolution de la teneur en chrome hexavalent dans le cuir, influence des conditions de fabrication et importance des facteurs environnementaux**

---

Devant le jury composé de :

|  |                     |
|--|---------------------|
| Madame Myriam BONOSE, Maître de conférences, Université Paris-Saclay | Rapporteur          |
| Madame Anne PERWUELZ, Professeur, ENSAIT, Roubaix                    | Rapporteur          |
| Monsieur Jérôme RANDON, Professeur, Université Lyon 1                |                     |
| Monsieur Nicolas BLANC, Docteur chimie analytique, CTC, Lyon         |                     |
| Monsieur Jean -Claude CANNOT, Directeur Normalisation, CTC, Lyon     |                     |
| Madame Claire DEMESMAY, Professeur, Université Lyon 1                | Directrice de thèse |
| Monsieur Jérôme MARCILLOUX, Directeur ITECH, Lyon                    | Jury invité         |



## **Résumé**

Actuellement, 80 à 85% des cuirs sont tannés au chrome. Ce procédé permet d'obtenir d'excellentes propriétés physico-mécaniques dans des conditions économiques optimales. Les sels de chrome sous forme trivalente utilisés lors de la fabrication du cuir ne sont pas nocifs; cependant sous certaines conditions et associé à d'autres substances, le chrome trivalent peut se transformer en chrome hexavalent, très allergisant et pouvant s'avérer dangereux pour la santé du consommateur. Depuis le 1<sup>er</sup> mai 2015, la présence de chrome hexavalent dans le cuir est soumise à la législation européenne; la teneur en chrome hexavalent ne doit pas excéder plus de 3 mg/kg de poids sec total du cuir (REACH ANNEXE 17, §47).

À ce jour, de nombreux travaux de recherche ont été réalisés et des premières hypothèses ont été avancées pour expliquer la formation du chrome hexavalent dans le cuir. L'objectif de ce projet de recherche a été de rationaliser et d'approfondir ces différentes études pour essayer de mieux appréhender cette problématique.

Ce projet de thèse a permis d'améliorer la spécificité et la fiabilité la méthode d'analyse pour la détermination de la teneur en chrome hexavalent en introduisant la chromatographie ionique. Ensuite, l'influence de la composition du cuir (matière grasse, indice d'iode, pH, chrome total et chrome extractible) sur la formation de chrome hexavalent dans le cuir a été étudiée afin d'expliquer l'origine et d'éventuels mécanismes d'oxydation du chrome trivalent (en chrome hexavalent). Enfin, cette étude s'est intéressée aux facteurs environnementaux (température, humidité relative, lumière et durée d'exposition), aux conditions de fabrication du cuir ou encore au cycle de vie du cuir (transport, transformation en produit fini, utilisation par le consommateur) afin de déterminer l'impact de ces paramètres sur la formation du chrome hexavalent. A l'issue de ce travail, une méthode de vieillissement « artificiel » représentative de l'évolution réelle d'un cuir a été proposée, et ce quelles que soient les caractéristiques et la nature du cuir.

Mots clés : chrome hexavalent, cuir, chromatographie ionique, conditions de fabrication, facteurs environnementaux, vieillissement artificiel.



## **Remerciements**

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre d'un contrat CIFRE entre le Comité professionnel de développement Cuir, Chaussure, Maroquinerie (CTC) et l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) de l'Université Claude Bernard de Lyon, avec l'accompagnement financier de l'Agence Nationale pour la Recherche Technologique (ANRT).

J'adresse mes remerciements à Monsieur Yves MORIN, Directeur Général, pour m'avoir accueillie et pour avoir ainsi permis la réalisation de ce projet de recherche.

Je tiens également à remercier Jean-Claude CANNOT, Directeur Normalisation et Karine LIO, Directrice adjointe développement de méthodes qui m'ont accordé leur confiance et m'ont permis d'effectuer ce travail de thèse. Je vous remercie et vous suis très reconnaissante de m'avoir encadrée et soutenue tout au long de ces trois années de thèse.

J'adresse mes sincèrement remerciements à ma directrice de thèse, Madame Claire DEMESMAY, pour avoir veillé au bon déroulement de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de son expérience. Je tiens à vous dire un grand merci pour l'aide précieuse que vous m'avez apportée pour rédiger article et mémoire.

Je remercie tout particulièrement mon encadrant à CTC, Monsieur Nicolas BLANC, Docteur en chimie analytique, pour son aide et toutes ses connaissances qu'il m'a fait partager au quotidien. Un grand merci pour tes conseils pertinents et ton soutien. Nos échanges et discussions enrichissantes m'ont beaucoup fait progresser. Je te prierais de bien vouloir arrêter de me jeter des boulettes de papier (chaque fois que je dis une connerie) et de me prêter ta bouteille d'azote (ALPHAGAZ 2 Azote S11 Smartop, 200 bar 2,1m<sup>3</sup>). La vengeance du Ginger Gang peut être terrible.

Je suis sensible à l'honneur que me font Madame Anne PERWUELZ, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles de Roubaix, et Madame Myriam BONOSE, Maître de conférences à l'université de Paris Sud, en acceptant de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Jérôme RANDON, Professeur à l'Université de Lyon, d'avoir accepté de participer au jury lors de ma soutenance de thèse.

Ensuite, je remercie sincèrement, Monsieur Jérôme Marcilloux, Directeur de l'ITECH de Lyon, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de participer à ma présentation de thèse.

La réalisation du présent travail n'aurait pas été possible sans la contribution et l'aide de nombreuses personnes.

En premier lieu, je remercie sincèrement le département cuir et tannerie avec qui j'ai étroitement collaboré pendant ces trois années. J'adresse toute mon affection à Madame Nathalie HUSTACHE-MATHIEU et Monsieur Maxime JOUINEAU, consultants cuir, pour leur investissement et leur aide inestimable qui ont permis de mener à bien ce projet de thèse et qui ont apporté une réelle plus-value au projet.

Je remercie sincèrement Monsieur Yohann CLEMENT et Monsieur Pierre LANTERI de m'avoir consacré du temps pour réaliser le traitement statistique et l'interprétation d'une grande partie de mes résultats, qui a permis de valoriser mon travail.

Je remercie également les différents partenaires de CTC qui ont participé activement au projet, en partageant leur expérience, en fournissant des cuirs, en fabriquant sacs à main et chaussures. J'en profite pour remercier les volontaires qui ont généreusement porté les chaussures « les plus tendances de la collection Autonome-Hiver 2016-2017 de la maison chrome (VI) », ainsi que les sacs à main. Merci à Nathalie, Jessica, Florence, Johanna, Nicolas, Jean-Claude, Michel, Eric et Flavien.

Je souhaite également remercier profondément tout le laboratoire et notamment Nathalie HUMBERT, Directrice Adjointe prélèvements et laboratoires et Eric DELOM, Responsable du laboratoire de chimie. Je remercie plus particulièrement l'ensemble de l'équipe Métaux sans qui la réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans notre bonne collaboration.

Merci à l'équipe du laboratoire de physique qui m'a gentiment laissé utiliser « excessivement » le xénotest.

Merci à Sophie CLAUDE et à Sophie CHENAVAS pour vos nombreux conseils pour le mémoire. Merci à tous ceux qui ont rendu ces trois ans très agréables, et particulièrement à ceux qui ont animé les pauses déjeuners (et qui ont bien voulu manger à côté de moi malgré mes débordements alimentaires et ma maladresse légendaire). Chers collègues, permettez-moi de vous dire que nous devons encore faire des efforts avant de passer à la grille de mots fléchés FORCE 2 du 20 Minutes. Grosse dédicace au Ginger Gang, je n'oublierai jamais nos petites blagues, merci Sophie pour ton amitié et ton soutien quotidien. Merci à tous mes collègues qui sont devenus amis. Merci aux partenaires de badminton. Je me permets de vous donner un dernier conseil : si vous ne voulez plus qu'on vous réclame de gâteau, optez pour un gâteau sec et trop cuit, c'est très efficace !

Enfin, je dédie cette thèse à ma famille et mes amis.

A mon conjoint, alias Chaton, qui me soutient et m'encourage chaque jour à me surpasser et à réaliser les projets les plus fous. Je te serais éternellement reconnaissante d'avoir relu chaque ligne de ce rapport et de m'avoir épaulée quand le moral n'y était plus. Ton amour me rend plus forte.

A mes parents, Annick et Michel, qui m'ont toujours donné le meilleur, qui ont cru en moi et m'ont offert les meilleures conditions pour réussir. Vous êtes les piliers de ma vie, de ma réussite et de mon bonheur.

A mon frère Antoine et ma sœur Ségolène que j'aime fort.

A ma mamie.

A tous mes amis, Phuong, Estelle, Amélie, Charlène, Sophie, Barbara, Maryne, Marine... qui partagent ma vie et qui ont contribué à faire de moi la personne que je suis. Merci infiniment.

Au moment de conclure ce paragraphe, je ne peux m'empêcher d'avoir une énorme pensée pour mon ami Jérémy et ma mémé. Vous me manquez.

A tous ceux et celles qui auront contribué de manière moins visible à ce travail mais qui ont contribué à sa réalisation ainsi qu'à mon épanouissement aussi bien professionnel que personnel.

Merci à tous.



# Sommaire



## Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Liste des abréviations.....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>Introduction générale .....</b>  | <b>11</b> |
| <b>Chapitre 1 : Contexte et réglementation .....</b>  | <b>15</b> |
| 1 La filière cuir .....   | 15        |
| 1.1 Historique .....  | 15        |
| 1.2 Situation géographique .....  | 15        |
| 1.3 Ressources financières .....  | 16        |
| 1.4 Missions.....   | 16        |
| 2 Le cycle de fabrication du cuir.....  | 17        |
| 2.1 L'origine du cuir .....   | 17        |
| 2.2 La peau .....   | 17        |
| 2.2.1 La composition de la peau des mammifères.....   | 18        |
| 2.2.2 La cartographie de la peau des mammifères .....                                       | 18        |
| 2.2.3 Les cuirs exotiques.....  | 19        |
| 2.2.4 De l'élevage à la tannerie .....  | 20        |
| 2.3 La transformation de la peau en cuir .....  | 20        |
| 2.3.1 Le travail de rivière .....   | 21        |
| 2.3.2 Le tannage .....  | 22        |
| 2.3.3 Le corroyage .....  | 23        |
| 2.3.4 Le finissage .....  | 24        |
| 2.3.5 Synthèse .....  | 24        |
| 3 Le tannage au chrome .....  | 26        |
| 3.1 Découverte du tannage au chrome.....  | 26        |
| 3.2 Structure du collagène .....  | 26        |
| 3.3 Le tannage au chrome .....  | 28        |
| 4 Problématique du chrome hexavalent dans le cuir .....                                     | 30        |
| 4.1 Innocuité du cuir.....  | 30        |
| 4.2 Toxicité du chrome hexavalent .....   | 31        |
| <b>Chapitre 2 : Méthode d'analyse du chrome hexavalent par chromatographie ionique.....</b> | <b>35</b> |
| 1 Bibliographies techniques et références normatives.....                                   | 35        |
| 1.1 Principe de la méthode d'analyse et méthode de référence.....                           | 36        |

|  |  |           |
|--|--|-----------|
| 1.2  | Evolution de la méthode de référence.....  | 36        |
| 1.3  | Introduction de la chromatographie ionique.....                                    | 38        |
| 1.4  | Récapitulatif sur l'évolution de la méthode d'analyse.....                         | 40        |
| 2  | Optimisation de la méthode d'analyse par chromatographie ionique.....              | 42        |
| 2.1  | Objectif.....  | 42        |
| 2.2  | Présentation de la méthode d'analyse.....  | 42        |
| 2.3  | Mise en évidence de l'efficacité de la pré-colonne.....                            | 44        |
| 3  | Validation de la méthode d'analyse par chromatographie ionique.....                | 47        |
| 3.1  | Validation statistique de la méthode d'analyse.....                                | 47        |
| 3.1.1  | Principe de la norme NF T90-210.....   | 47        |
| 3.1.2  | Etude de la fonction d'étalonnage.....   | 47        |
| 3.1.3  | Etude de la limite de quantification présumée.....                                 | 50        |
| 3.1.4  | Etude des rendements.....  | 52        |
| 3.1.5  | Etude de l'exactitude.....   | 54        |
| 3.1.6  | Incertitudes.....  | 56        |
| 3.2  | Essai inter-laboratoire.....   | 59        |
| 3.3  | Influence de l'échantillonnage des échantillons de cuir.....                       | 60        |
| 4  | Conclusions.....   | 62        |
| <b>Chapitre 3 : Influence de la composition du cuir.....</b>                       |  | <b>67</b> |
| 1  | Influence de la structure de fibres.....   | 67        |
| 1.1  | Cartographie d'un cuir de bovin.....   | 67        |
| 1.2  | Cartographie d'un cuir d'ovin.....   | 71        |
| 1.3  | Cartographie d'un cuir de reptile.....   | 72        |
| 2  | Corrélation entre la composition du cuir et la formation de chrome hexavalent..... | 73        |
| 2.1  | La matière grasse et l'indice d'iode du cuir.....                                  | 73        |
| 2.2  | Le pH du cuir.....   | 75        |
| 2.3  | Le chrome total et le chrome extractible du cuir.....                              | 76        |
| 2.4  | Résultats bruts.....   | 77        |
| 2.5  | Analyses en composantes principales.....   | 79        |
| 2.6  | Corrélation entre le chrome hexavalent et le pH.....                               | 82        |
| 3  | Conclusion.....  | 82        |
| <b>Chapitre 4 : Evolution de la teneur en chrome hexavalent dans le temps.....</b> |  | <b>87</b> |
| 1  | Les facteurs environnementaux.....   | 87        |
| 1.1  | Vieillessement artificiel du cuir.....   | 88        |

|       |   |            |
|-------|---|------------|
| 1.1.1 | Choix des paramètres environnementaux .....   | 88         |
| 1.1.2 | Propriétés des cuirs étudiés .....  | 90         |
| 1.1.3 | Mise en place du plan d'expérience.....   | 91         |
| 1.1.4 | Résultats du plan d'expérience .....  | 92         |
| 1.2   | Vieillissement naturel du cuir.....   | 96         |
| 1.3   | Comparaison entre le vieillissement naturel et le vieillissement artificiel du cuir .....   | 101        |
| 1.4   | Conclusions.....  | 103        |
| 2     | Influence des conditions de fabrication du cuir sur la formation de chrome hexavalent ..... | 104        |
| 2.1   | Influence des conditions de fabrication à l'instant $t_0$ .....                             | 106        |
| 2.2   | Vieillissement naturel du cuir.....   | 107        |
| 2.3   | Vieillissement artificiel du cuir .....   | 109        |
| 2.4   | Conclusions.....  | 110        |
| 3     | Prévention du chrome hexavalent dans le cuir.....   | 111        |
| 3.1   | Produits préventifs .....   | 111        |
| 3.2   | Association des produits préventifs .....   | 114        |
| 3.3   | Conclusions.....  | 115        |
| 4     | Finition du cuir.....   | 116        |
| 5     | Produits finis.....   | 118        |
| 5.1   | Sacs à main .....   | 118        |
| 5.2   | Chaussures.....   | 120        |
| 5.3   | Conclusions.....  | 125        |
|       | <b>Conclusion Générale .....</b>  | <b>129</b> |
|       | <b>Chapitre 5 : Matériels et méthodes .....</b>   | <b>135</b> |
| 1     | Matériels.....  | 135        |
| 1.1   | Étude des facteurs environnementaux .....   | 137        |
| 1.2   | Étude de l'influence des conditions de fabrication du cuir .....                            | 140        |
| 1.3   | Étude sur la prévention du chrome hexavalent dans le cuir.....                              | 150        |
| 1.4   | Étude de l'influence du finissage sur la teneur en chrome hexavalent dans le cuir .....     | 153        |
| 2     | Méthodes .....  | 153        |
| 2.1   | Dosage du chrome hexavalent par chromatographie ionique.....                                | 153        |
| 2.2   | Dosage du chrome total .....  | 156        |
| 2.3   | Dosage du chrome extractible .....  | 157        |
| 2.4   | Détermination du pH.....  | 157        |
| 2.5   | Détermination des matières grasses.....   | 158        |

|  |            |
|--|------------|
| 2.6 Détermination de l'indice d'iode.....  | 158        |
| <b>Références bibliographiques .....</b>   | <b>163</b> |
| <b>Liste des tableaux.....</b>   | <b>173</b> |
| <b>Liste des illustrations.....</b>  | <b>177</b> |
| <b>Annexes .....</b>   | <b>181</b> |
| Annexe 1 : Tableau de validation de la méthode d'analyse du chrome hexavalent par chromatographie ionique.....                                     | 181        |
| Annexe 2 : Résultats de la teneur en chrome hexavalent sur coupon et collet de la peau .....   | 187        |
| Annexe 3 : Résultats chrome hexavalent sur coupon et collet de la peau .....   | 188        |
| Annexe 4 : Plan factoriel complet de type 24 – Résultats bruts .....   | 189        |
| Annexe 5 : Plan factoriel complet de type 2 <sup>4</sup> - Validité du modèle .....  | 190        |
| Annexe 6 : Relevé d'humidité relative et de température pendant un an de vieillissement .....  | 191        |
| Annexe 7 : Vieillessement naturel sur le cuir de crocodile .....   | 194        |
| Annexe 8 : Relevé d'humidité relative et de température pendant trois mois de vieillissement .....   | 195        |
| Annexe 9 : Influence des conditions de fabrication sur la formation de chrome hexavalent - Vieillessement naturel sur les cuirs de mouton .....    | 196        |
| Annexe 10 : Influence des conditions de fabrication sur la formation de chrome hexavalent - Vieillessement artificiel sur les cuirs de mouton..... | 197        |
| Annexe 11 : Impact de la nourriture oxydable sur la formation de chrome hexavalent .....   | 198        |
| Annexe 12 : Influence des produits préventifs sur la formation de chrome hexavalent - Vieillessement artificiel sur les cuirs de mouton .....      | 199        |
| Annexe 13 : Influence du finissage sur la formation de chrome hexavalent - Vieillessement artificiel sur les cuirs de mouton .....                 | 203        |
| Annexe 14 : Etapes de fabrication des sacs à main étudiés.....   | 204        |
| Annexe 15 : Cycle de vie du cuir - Etude sur les sacs à mains.....   | 205        |
| Annexe 16 : Description d'une chaussure .....  | 206        |
| Annexe 17 : Etapes de fabrication des chaussures .....   | 207        |
| Annexe 18 : Cycle de vie du cuir - Etude sur les chaussures soudées et injectées .....   | 210        |
| Annexe 19 : Résultats du cycle de vie du cuir des chaussures soudées.....  | 212        |
| Annexe 20 : Résultats du cycle de vie du cuir des chaussures injectées.....  | 213        |

## Liste des abréviations



## ***Liste des abréviations***

|                 |   |
|-----------------|---|
| ACP             | Analyse en composantes principales  |
| AFNOR           | Association Française de NORmalisation  |
| B2S             | Bureau de Style   |
| C <sub>18</sub> | Cartouche de silice modifiée octadécyl  |
| C               | Colorimétrie  |
| CI-DPC          | Chromatographie Ionique avec Dérivation Post-Colonne  |
| CI-DD           | Chromatographie Ionique avec Détection Directe  |
| CE              | Conformité Européenne   |
| CEN             | Comité Européen de Normalisation  |
| CIDIC           | Comité Interprofessionnel de Développement des Industries du Cuir   |
| COFRAC          | COmité FRançais d'Accréditation   |
| CPDE            | Comité Professionnel de Développement Economique  |
| CTC             | Centre Technique du Cuir  |
| CTCB            | Centre Technique du Cuir Brut   |
| DIN             | Deutsches Institut für Normung  |
| ECHA            | European CHEmical Agency (Agence Européenne des produits chimiques)   |
| EFT             | Ecole Française de Tannerie   |
| EMA             | Ecart Maximal Autorisé  |
| EN              | European Norm (norme européenne)  |
| ENL             | Ecart normalisé   |
| EPI             | Equipement de Protection Individuelle   |
| ICP – AES       | Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (spectrométrie d'émission optique - torche à plasma inductif)    |
| IRIC            | Institut de Recherche des Industries du Cuir  |
| ISO             | International Organization for Standardization (Organisation internationale de normalisation)                               |
| IUC             | International Union of Chemistry  |
| IULTCS          | International Union of Leather Technologists and Chemists Society   |
| LQ              | Limite de Quantification  |
| pH              | potentiel Hydrogène   |
| PS-DVB          | Phase Polymérique de DiVinylBenzène   |
| REACH           | Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals (Enregistrement, évaluation et autorisation des produits chimiques) |
| RP              | Reverse Phase (phase inverse)   |
| RSD             | Relative Standard Deviation (écart-type relatif)  |
| SPE             | Solid Phase Extraction (extraction sur phase solide)  |
| STR             | Specialized Technology Resources  |
| UE              | Union Européenne  |
| UV-Vis          | UltraViolet-Visible   |



# **Introduction générale**



## ***Introduction générale***

L'usage du cuir remonte aux origines de l'humanité. Depuis toujours, l'homme utilise les peaux de bêtes pour confectionner des vêtements et se fabriquer des outils. La peau animale, principalement constituée d'eau, est une matière première dégradable. Au fil des civilisations, l'homme a donc appris à tanner les dépouilles de peau animale pour les conserver et les rendre imputrescibles. Les premiers hommes préhistoriques travaillent les peaux brutes à l'aide de bois, d'écorces et de feuilles et découvrent le premier tannage végétal.

Il faut attendre le XIX<sup>ème</sup> siècle pour que le secteur du cuir s'industrialise grâce à la découverte du tannage au chrome, marquant un tournant essentiel dans le monde du cuir. Aujourd'hui, ce tannage minéral est le plus répandu avec 80 % des cuirs tannés au chrome. Cette méthode se révèle la plus rapide et la plus stable : la transformation d'une peau en cuir est réalisée en seulement 24 heures. L'affinité des sels de chrome avec le collagène de la peau permet de fabriquer des cuirs résistants, souples, variés et esthétiques, ce qui en fait un matériau idéal pour de multiples applications en chaussures, maroquinerie, prêt à porter, ameublement, automobile, sellerie et bien d'autres domaines.

Cette matière noble, très appréciée pour un grand nombre de consommateurs, intègre le monde de la mode. Suite à de nombreuses crises sanitaires majeures (affaire du diméthylfumarate dans les canapés), l'innocuité du produit est désormais la préoccupation des utilisateurs de ce début de XXI<sup>ème</sup> siècle. L'innocuité, définie comme la « qualité de ce qui n'est pas nuisible », garantit que le produit ne contient pas de substances chimiques néfastes pour la santé du consommateur. Les industriels de la filière du cuir (tanneries, mégissiers, fabricants de chaussures, maroquiniers...) doivent donc prendre en considération l'innocuité de leurs produits. Pour cela, la législation relative aux articles de cuir est en grande partie surveillée par le règlement « Registration, Evaluation, and Authorization of Chemicals (REACH) ».

Aujourd'hui, une nouvelle catégorie de substances est de plus en plus citée, les allergènes. L'un des allergènes les plus connus et le plus recherchés est le chrome hexavalent. Les sels de chrome sous forme trivalente utilisés lors de la fabrication du cuir ne sont pas nocifs; cependant sous certaines conditions et, associé à d'autres substances, le chrome trivalent peut se transformer en chrome hexavalent, très allergisant et pouvant s'avérer dangereux pour la santé.

Dans ce contexte, l'annexe XVII du règlement REACH restreint la teneur en chrome hexavalent dans le cuir depuis 2015. Cette restriction était limitée jusqu'alors aux équipements de protection individuelle (chaussure et gant). Le règlement 301/2014 vise les articles en cuir qui entrent en contact avec la peau (contact direct ou indirect). Le seuil de restriction est fixé à 3 mg/kg de poids sec total du cuir. Cette nouvelle restriction du chrome hexavalent dans le cuir est à l'origine de ce travail de thèse.

À ce jour, de nombreux travaux de recherche ont déjà été réalisés afin d'expliquer la formation du chrome hexavalent dans le cuir. L'objectif de ce projet de recherche est de rationaliser et d'approfondir ces différentes études pour essayer de mieux appréhender cette problématique. L'étude se décompose en cinq chapitres.

Un premier chapitre va situer le contexte industriel et réglementaire. Il présentera le Centre Technique du Cuir (CTC). Quelques notions de base sur la matière « cuir » et le protocole de transformation de la peau en cuir seront décrits.

La méthode de détermination de la teneur en chrome hexavalent décrite par la norme EN ISO 17075:2007 est réalisée par une mesure colorimétrique après lixiviation du cuir. Cette méthode d'analyse a souvent été remise en cause en raison des interférences spectrophotométriques rencontrées notamment lors de l'analyse de cuirs colorés. Le deuxième chapitre propose d'améliorer la spécificité et la fiabilité la méthode d'analyse en introduisant la chromatographie ionique.

Le troisième chapitre étudie l'influence de la composition du cuir (matière grasse, indice d'iode, pH, chrome total et chrome soluble) sur la formation de chrome hexavalent dans le cuir afin d'expliquer l'origine et d'éventuels mécanismes de formation.

La teneur en chrome hexavalent présente dans le cuir n'est pas constante et peut évoluer sous certaines conditions au cours du temps. Ainsi, le quatrième chapitre s'intéresse aux facteurs environnementaux (température, humidité relative, lumière et durée d'exposition), aux conditions de fabrication du cuir ou encore au cycle de vie du cuir (transport, transformation en produit fini, utilisation) et détermine l'impact de ces paramètres dans la formation du chrome hexavalent au cours du temps.

Enfin, toutes les conditions expérimentales sont décrites dans le cinquième chapitre, détaillant les formules de fabrication des cuirs étudiées et les méthodes d'analyses utilisées tout au long de cette étude.

# **CHAPITRE 1**

## **CONTEXTE ET REGLEMENTATION**



## **Chapitre 1 : Contexte et réglementation**

### **1 La filière cuir**

#### **1.1 Historique**

L'Ecole Française de Tannerie (EFT) est créée à Lyon en 1899. Plus tard, l'EFT intègre un pôle de recherche qui donne naissance à l'Institut de Recherche des Industries du Cuir (IRIC) en 1944. Dans cet élan, le Centre National de Lutte contre le Varron (parasite dans la peau de bovin) et le Centre Technique du Cuir Brut (CTCB) ouvrent leurs portes dans la région lyonnaise pour compléter l'offre de la filière cuir. Leurs activités proches, basées sur l'amélioration de la qualité de la peau brute, ont suscité le rapprochement des deux entités. Ainsi, le CTCB devient Centre National de Lutte contre le Varron en 1956 et prend la nouvelle dénomination Centre Technique du Cuir (CTC) en 1960. L'année suivante, le CTC absorbe l'IRIC. Pour soutenir l'action du CTC en 1976, une taxe est mise en place auprès des professionnels de la filière cuir ; elle est collectée par le Comité Interprofessionnel de Développement des Industries du Cuir (CIDIC). En 1984, le Centre Technique du Cuir ajoute les mots chaussure et maroquinerie à sa dénomination pour mieux refléter la dimension de ses activités. En 2001, CTC continue à élargir son champ d'expertise en créant STR France en collaboration avec le groupe STR (Specialized Technology Resources), filiale dédiée aux essais, analyses et inspections du textile et de l'habillement. Enfin, CTC fusionne avec deux organismes en 2008, le Comité Interprofessionnel de Développement des Industries du Cuir (CIDIC) et le Bureau de Style Chaussure Maroquinerie Cuir (B2S) qui a pour but de promouvoir la création et la conception d'articles en cuir. Ils s'unissent pour assurer des missions de service public pour les industries de la filière cuir française. CTC adopte le statut de Comité Professionnel de Développement Economique (CPDE) en gardant la dénomination CTC [1].

#### **1.2 Situation géographique**

En 2015, CTC France regroupe 133 collaborateurs répartis sur trois agences : le siège social historique situé à Lyon et deux agences à Paris et à Cholet.

Pour faire face à la mondialisation des marchés, CTC s'est développé à l'international et possède plusieurs filiales en Europe (Portugal, Espagne et Allemagne) et une au Maghreb (Tunisie). CTC s'est également positionné aux États-Unis et surtout en Asie (Chine, Inde, Vietnam, Cambodge et

Indonésie). Ces filiales étrangères, implantées au plus près des sites de production, emploient 187 collaborateurs.

### 1.3 Ressources financières

Les ressources financières du groupe CTC ont deux origines : la taxe fiscale payée par les professionnels de la filière cuir et les ressources commerciales. Chacune représente environ la moitié des ressources financières du groupe.

La taxe fiscale est prélevée sur le chiffre d'affaires des 700 entreprises françaises de l'industrie du cuir appartenant aux secteurs de la peau brute, de la tannerie, de la chaussure, de la maroquinerie et de la ganterie. En contrepartie, ces entreprises membres bénéficient de nombreux avantages comme la participation aux programmes d'innovation et de recherche, l'accès aux résultats de la recherche collective et les remises sur les prestations de CTC.

Les ressources commerciales proviennent des prestations de service dont l'amélioration de la qualité des produits, les analyses en laboratoire, l'offre de formation et la vente de produits documentaires.

### 1.4 Missions

Le cœur de métier du groupe CTC est le cuir. Son rôle est de promouvoir le progrès des techniques, de contribuer à la recherche scientifique pour participer à l'amélioration des procédés et à la garantie de la qualité dans les secteurs d'activités liés aux peaux ou aux cuirs. Les compétences de CTC autour du cuir s'articulent en différents services :

- Tests en laboratoire (essais physiques et analyses chimiques)
- Inspections et audits (contrôle de la conformité des produits, évaluation de la performance des fournisseurs, mise en conformité et sûreté des produits)
- Conseils (aide à l'innovation, conseils en production)
- Formation (formation professionnelle continue certifiée ISO 9001:2000, formation initiale via des partenariats avec des établissements de profil scientifique, métiers ou mode)
- Veille documentaire (normalisation, recherche pré-concurrentielle...)
- Marquage CE (Conformité Européenne) pour les EPI (Equipement de Protection Individuelle) et étiquetage réglementaire des produits en cuir.

Au-delà du cuir, le groupe CTC accompagne les entreprises dans leur démarche de développement durable afin de réduire leur impact environnemental. Ainsi, le département CTC Environnement propose l'analyse chimique des eaux, des sols, des boues... Un accompagnement hygiène, santé et sécurité au travail est également proposé au travers de divers conseils et formations (évaluation des risques, document unique, conformité des équipements).

Enfin, le groupe CTC œuvre dans le domaine des biens de consommation en proposant le contrôle qualité du textile, de l'habillement et des jouets.

## 2 Le cycle de fabrication du cuir

### 2.1 L'origine du cuir

L'apparition des premiers cuirs remonte à quelques milliers d'années avant notre ère pendant l'époque néolithique. Cette période de la Préhistoire est marquée par la sédentarisation de l'homme fondée sur l'agriculture et l'élevage des troupeaux. L'homme préhistorique travaille les dépouilles de peaux à l'aide de bois, d'écorces et de feuilles et découvre le premier tannage végétal. Ces peaux imputrescibles sont utilisées pour confectionner des vêtements et des outils de plus en plus élaborés [2]. La découverte de l'homme de glace baptisé Ötzi dans les Alpes décrit bien cette époque: son pagne, sa ceinture, sa veste, ses chaussures et son sac sont tous fabriqués à partir de cuir [3-4]. Au fil des civilisations, la tannerie connaît un essor rapide. Les Égyptiens, les Grecs et les Romains développent d'autres techniques de fabrication et de nouveaux usages du cuir. Les premiers ateliers de cuir naissent et sont regroupés selon leur type d'activité: les peaux travaillées avec de l'écorce de chêne appelée *tan* prennent le nom de *tanneur* et les peaux tannées à l'aide de *mégis* (mélange d'alun et de cendre) donnent le nom de *mégissier*. Les métiers du cuir prennent une importance considérable et la profession est très prospère pendant la renaissance. Cependant, les procédés de transformation restent empiriques et les outils très rudimentaires. Il faut attendre le XIX<sup>ème</sup> siècle pour que le secteur du cuir s'industrialise grâce à la découverte du tannage au chrome, marquant un tournant essentiel dans le monde du cuir [2].

### 2.2 La peau

De nombreuses espèces animales sont utilisées pour faire du cuir. On trouve les mammifères avec les peaux de bœuf, vache, veau, agneau, mouton, chèvre, porc et bien d'autres; les reptiles tels que les crocodiles, les lézards et les serpents; les oiseaux et les poissons. Chaque espèce animale possède des propriétés qui lui sont propres, proposant ainsi un panel de cuirs très hétéroclites classés selon leurs

caractéristiques et leurs fonctionnalités. La peau de bovin représente l'essentiel de la production mondiale [2].

### 2.2.1 La composition de la peau des mammifères

Les principaux constituants de la peau sont la kératine et le collagène. Chez les mammifères, la peau animale est constituée de trois couches principales [2,5] (figure 1) :

- L'*épiderme* est la première couche mince principalement composée de kératine.
- Le *derme* est la partie de la peau conservée pour la fabrication du cuir. Cette couche épaisse est composée de fibres de collagène entrelacées. Dans la partie supérieure du derme, à la base du follicule pileux, les fibres fines et denses forment un enchevêtrement serré. Cette couche est appelée « la fleur du derme ». La partie inférieure du derme est composée d'un maillage plus grossier et plus lâche : c'est la partie chair du derme.
- Les *tissus sous-cutanés* composent la troisième couche de la peau. Ils sont constitués de longues fibres encore plus lâches disposés horizontalement et de cellules graisseuses.

Seul le derme est conservé dans la fabrication de cuir; les autres couches sont éliminées à travers les processus précédant le tannage (voir travail de rivière en paragraphe 2.3.1).

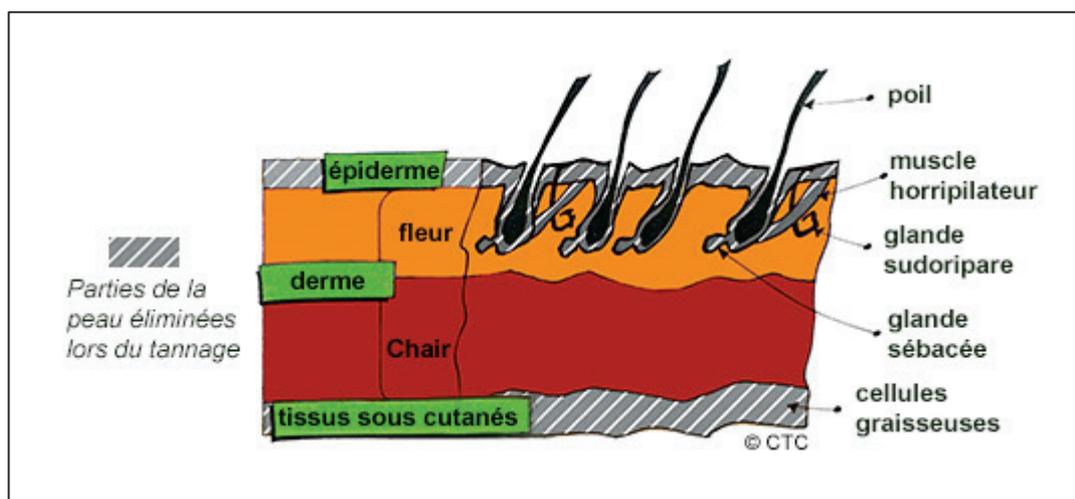


Figure 1 : Coupe d'une peau de mammifère [5]

### 2.2.2 La cartographie de la peau des mammifères

Une même peau n'est pas homogène sur toute sa surface et présente des régions de structures différentes. Chez les mammifères, on distingue 3 zones bien délimitées [2,6] (figure 2) :

- Le *croupon* est la partie de la peau qui recouvre la croupe et le dos de l'animal. Cette zone possède une structure de fibres dense et une épaisseur très homogène. Elle est la meilleure partie du cuir et est donc principalement utilisée.
- Le *collet* correspond au cou de l'animal. Cette région de la peau, très sollicitée par le mouvement de tête de l'animal, présente une peau d'épaisseur très irrégulière et de structure de fibres plus lâche.
- Les *flancs* correspondent à la partie ventrale de l'animal. Cette zone a une structuration très hétérogène, proche de celle du collet.

Pour les peaux de plus petite surface (mouton, chèvre...), les différences de structure sont nettement moins marquées et la peau entière est généralement utilisée.

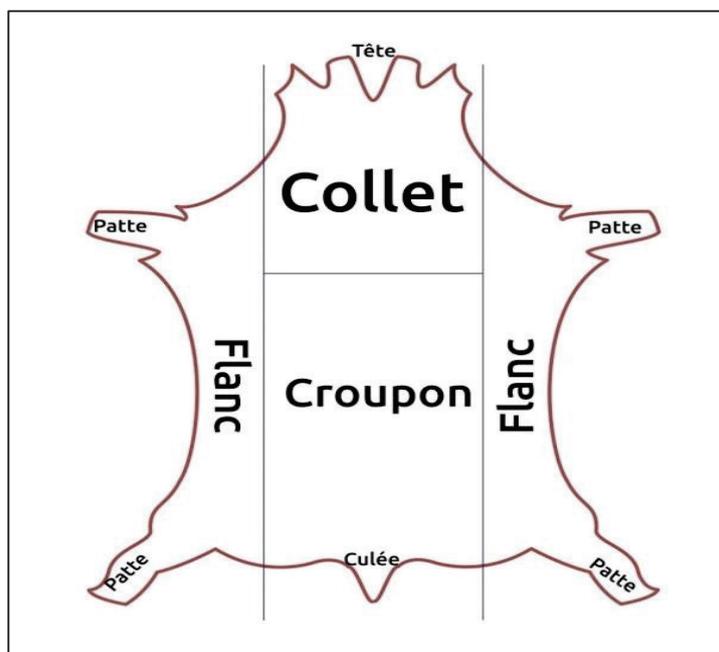


Figure 2 : Cartographie d'une peau de mammifère [6]

### 2.2.3 Les cuirs exotiques

Les cuirs exotiques tels que les cuirs de reptiles sont également très appréciés dans la filière du cuir.

Dans le cas du crocodile, il est impossible de travailler les « cornes » du dos de l'animal. Par conséquent, seule la peau côté ventre, représentée en figure 3, est utilisée pour réaliser le cuir. A l'instar des cuirs des mammifères, seul le derme de cette peau est préservé lors du processus de fabrication du cuir (épiderme, écailles et tissus sous cutanés éliminés) [7].

La structure de la peau de crocodile étant très hétérogène, la région ventrale (en pointillé sur la figure 3) est préférée pour son épaisseur régulière et ses fibres de collagènes denses.

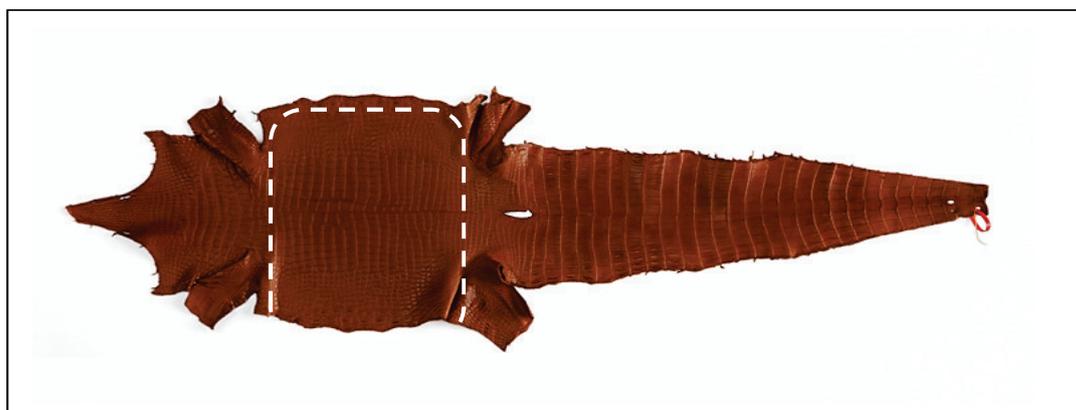


Figure 3 : Peau de crocodile

Pour la transformation de la peau de crocodile en cuir, le traitement de base est le même que pour les autres peaux mais certaines étapes de fabrication exigent un matériel très spécialisé (non développé dans cette étude) non disponible dans une tannerie ou une mégisserie « classique » [7].

#### 2.2.4 De l'élevage à la tannerie

La peau utilisée provient essentiellement des animaux d'élevage pour la consommation de lait ou de viande. Après dépeçage de l'animal à l'abattoir, la peau « fraîche » est une substance très humide (75% d'eau) et extrêmement putrescible. La peau est déshydratée par salage ou séchage puis vendue aux mégisseries et aux tanneries. La longue route de la transformation de la peau en cuir commence.

### 2.3 La transformation de la peau en cuir

Cette transformation, orchestrée par le tanneur, est un processus complexe permettant de rendre la peau imputrescible. Tout au long du procédé de fabrication, le tanneur a à disposition une large palette de techniques et de procédés (chimiques ou mécaniques) qui vont lui permettre d'obtenir des cuirs très diversifiés. La transformation de la peau en cuir se décompose en quatre grandes étapes successives [8-14]:

- Le travail de rivière
- Le tannage
- Le corroyage
- Le finissage

### 2.3.1 Le travail de rivière

La première étape de fabrication demande une importante quantité d'eau, contraignant ainsi les premières tanneries à s'installer à proximité des cours d'eau. Historiquement, les cuirs étaient directement trempés dans les rivières d'où le nom de cette étape « travail de rivière ». Cette opération permet d'éliminer toutes les parties de la peau non utilisées dans la transformation du cuir et de conserver uniquement le derme de la peau. Le travail de rivière est une succession de six opérations permettant de préparer le cuir pour le tannage [8-14].

- La *trempe* permet de nettoyer, de dessaler et surtout de réhydrater la peau (antérieurement déshydratée pour sa conservation).
- L'étape d'*épilage-pelange* est réalisée. L'*épilage* a pour but d'éliminer chimiquement la kératine présente dans l'épiderme et les poils de la peau. Ce traitement chimique à base d'un réducteur (généralement du sulfure de sodium) en milieu basique réduit les ponts disulfures des cystéines contenues dans les protéines fibreuses de la kératine (figure 4).

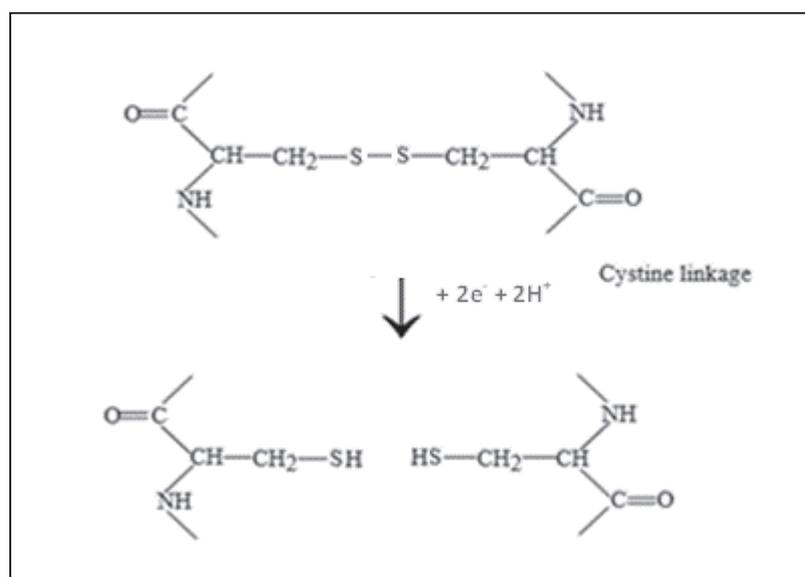


Figure 4 : Rupture de la liaison soufre-soufre dans la liaison cystine de la kératine [8]

La peau ainsi débarrassée de son épiderme et de ses poils subit l'étape de *pelange*. Le pelange permet de dégrader légèrement les fibres de collagène par action chimique (chaux et sulfure de sodium). Son rôle est d'éliminer les poils résiduels et surtout d'augmenter la réactivité de la peau lui permettant une meilleure absorption des futurs agents de tannage. Un exemple de « dégradation » du collagène par l'hydrolyse des groupements amides est présenté en figure 5.

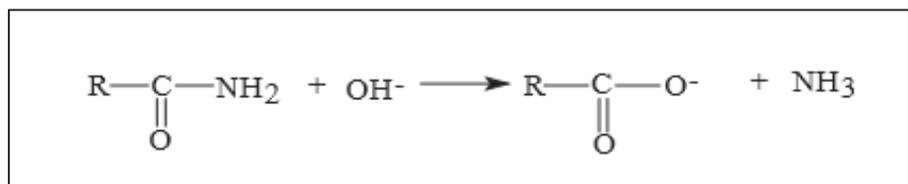


Figure 5 : Hydrolyse des groupements amides du collagène [8]

- L'*écharnage* est une opération mécanique qui débarrasse les tissus sous-cutanés de la peau. Après cette opération, il ne reste de la peau d'origine que le derme en milieu très alcalin.
- Le *déchaulage* permet de baisser le pH du derme à pH 7-9 par des sels d'ammonium (sulfate ou chlorure d'ammonium) ou par des acides organiques faibles (acide acétique ou lactique). Cette étape de neutralisation est importante pour pouvoir réaliser le tannage en milieu acide.
- Le déchaulage s'accompagne d'une action biochimique qui dégrade les fibres élastiques et les pigments résiduels par réaction enzymatique. Cette étape appelée *confitage* favorise la souplesse et le prêtant du cuir.

A la fin de ce travail de rivière, la peau est neutralisée, blanche et encore putrescible.

- Une dernière étape de préparation avant le tannage est réalisée: c'est le *picklage*. Cette étape correspond à l'acidification et la déshydratation de la peau à l'aide d'acide sulfurique et de sels de chlorure de sodium (à pH 2,5-2,8). A ce stade, la peau peut immédiatement passer au tannage ou être conservée et stockée plusieurs mois.

### 2.3.2 Le tannage

Le *tannage* confère à la peau des propriétés imputrescibles à l'aide d'agents de tannage capables de se fixer aux fibres de collagène de la peau [8-14]. La peau se transforme alors en cuir. Les produits de tannage sont nombreux et très variés :

- Les tanins minéraux (sels de chrome, d'aluminium, de zirconium...)
- Les tanins végétaux (tara, mimosa, quebracho, châtaignier...)
- Les tanins synthétiques (dérivés poly-phénoliques, glutaraldéhyde, formol...)

Chaque type de tanin donne au cuir des caractéristiques qui lui sont propres. Les tanins végétaux offrent des cuirs très recherchés dans le domaine du semelage car ce sont des cuirs plutôt épais, denses et résistants à l'abrasion. Le côté « naturel » de ces cuirs est aussi apprécié en maroquinerie. Le tannage aux sels de chrome confère quant à lui d'excellentes propriétés physico-mécaniques au cuir.

Il permet d'obtenir des cuirs souples et élastiques avec une grande diversité de fabrication, ce qui en fait un matériau idéal pour de multiples applications en chaussures, maroquinerie et prêt à porter. Ce tannage minéral, le plus répandu (80% des cuirs), fait l'objet de cette étude. Les détails de ce processus sont présentés en paragraphe 3.

### 2.3.3 Le corroyage

A ce stade, la peau imputrescible est devenue un cuir mais doit encore subir plusieurs opérations mécaniques et chimiques : le *corroyage*. Ces opérations nombreuses et variées dépendent du type du cuir désiré. Seules les étapes les plus usuelles sont décrites par ordre chronologique [8-14].

#### a) Opérations mécaniques

- La première opération est l'*essorage* du cuir permettant d'éliminer mécaniquement l'excédent d'eau jusqu'à atteindre 50 % d'eau maximum.
- Ensuite, le *triage* permet de classer les cuirs en fonction de leur qualité (aspect de surface, taille et épaisseur) et de leur application finale.
- Les cuirs épais peuvent également être divisés en deux parties lors du *refendage*: on distingue alors un cuir (côté fleur) et une croûte de cuir (côté chair).
- L'épaisseur définitive du cuir est ensuite égalisée durant l'étape de *dérayage*.

Après ces traitements mécaniques, le cuir est soumis à diverses actions chimiques.

#### b) Opérations chimiques

- La *neutralisation* réalisée à l'aide de formiate et/ou de bicarbonate de sodium permet de diminuer l'acidité du cuir (pH 5,5-7) et de faciliter la pénétration des produits chimiques (tanin, teinture, nourriture...) lors des prochaines opérations de corroyage.
- Après l'étape de neutralisation, le cuir subit de nouveaux traitements chimiques très similaires au tannage en paragraphe 2.3.2. Le *retannage* permet d'homogénéiser les cuirs au sein d'un même lot et surtout de donner les caractéristiques physiques au cuir (souplesse, élasticité...).
- Vient ensuite la *teinture* du cuir. Elle a pour but de teindre le cuir par fixation chimique de colorants sur les fibres de collagène. Les colorants pénètrent plus ou moins fortement et profondément dans l'épaisseur du cuir selon le type de tannage et le type de colorant utilisé.
- Le cuir va ensuite absorber des quantités de matières grasses pouvant varier de 4 à 30% de la masse du cuir selon le besoin. Cette étape de *nourriture* joue un double rôle: elle apporte souplesse et imperméabilité au cuir.

- A la fin de ces traitements chimiques, le pH du cuir est ensuite abaissé ( $\text{pH} < 4$ ) afin de fixer les agents qui ont pénétré dans la peau lors du corroyage.

c) Autres opérations

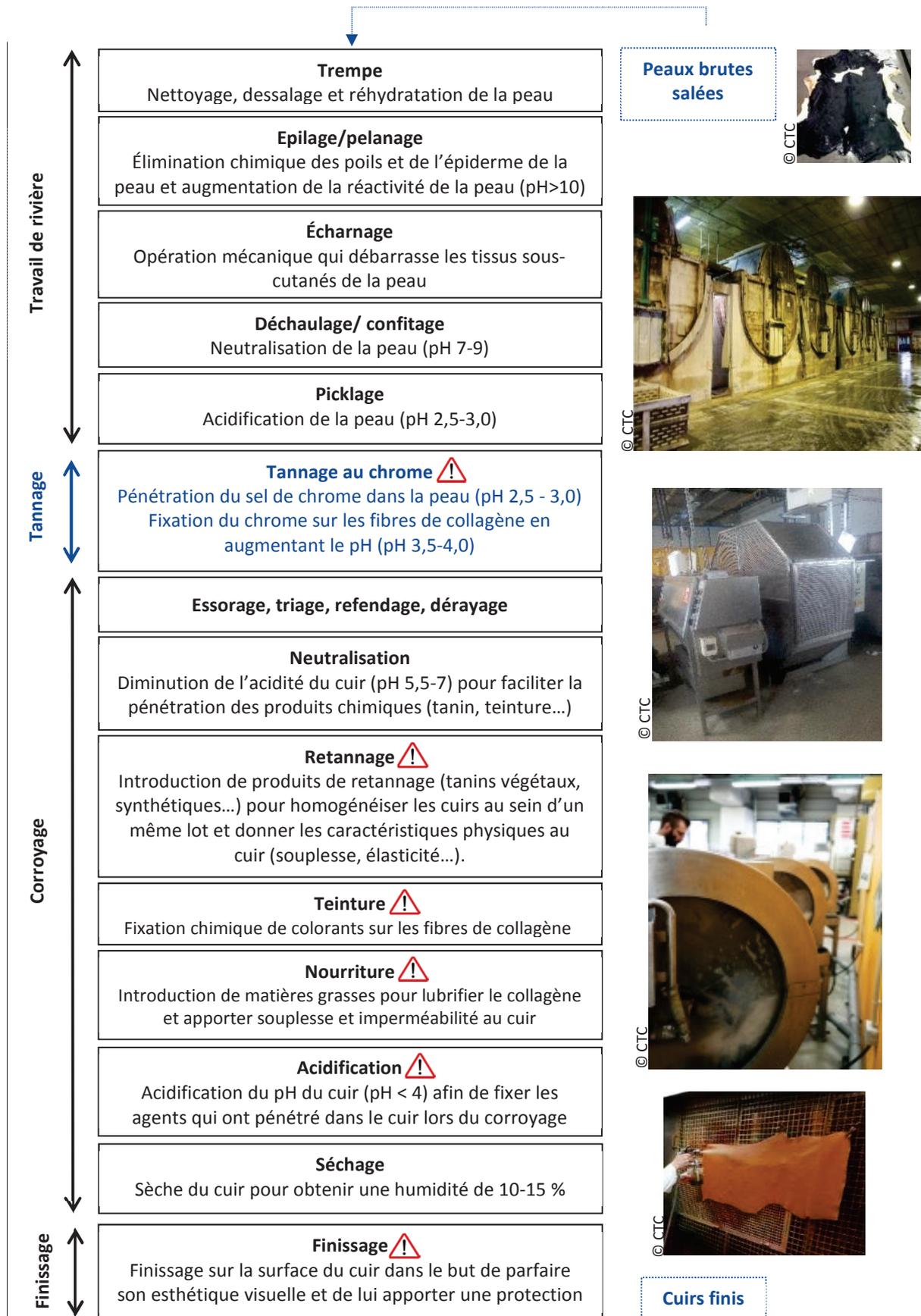
A la fin de ce traitement humide, le cuir est essoré puis étiré afin de lui donner une surface plane. Cette étape s'appelle la « mise au vent ». Le cuir est ensuite séché. Différentes méthodes de séchage sont utilisées (séchage sur cadre, séchage sous vide...). Enfin, le cuir est palissonné, opération mécanique qui permet d'assouplir le cuir, avant de passer à la dernière étape de fabrication.

#### 2.3.4 Le finissage

A la fin du corroyage, le cuir possède toutes ses propriétés structurelles définitives (souplesse, épaisseur, densité de fibre...) mais est très rarement commercialisé en l'état. Une ultime étape de *finissage* est réalisée sur la surface du cuir dans le but de parfaire son esthétique visuelle et de lui apporter une protection. Il existe de nombreux types de finissage. Par exemple, le cuir peut être mécaniquement poncé, lissé et grainé mais également enduit et vernis à l'aide de polymères synthétiques [8-14].

#### 2.3.5 Synthèse

Le logigramme suivant récapitule les principales étapes de fabrication de la peau brute en cuir fini.



⚠ Etapes de fabrication qui peuvent avoir un impact sur la formation du chrome hexavalent (chapitre 4)

### 3 Le tannage au chrome

Ainsi, la transformation de la peau en cuir est une opération longue et complexe. La durée moyenne de l'ensemble de ces traitements est de quatre à six semaines. La suite de ce chapitre développe quelques aspects de la chimie du tannage au chrome [8-14].

#### 3.1 Découverte du tannage au chrome

Le tannage au chrome est une méthode relativement récente, son application industrielle date de la fin du XX<sup>ème</sup> siècle.

En 1858, le chimiste allemand Knapp découvre les propriétés tannantes des sels basiques de chrome. Il fallut ensuite près de 40 ans de recherches effectuées par de nombreux chimistes (dont l'américain Schulz) pour arriver à la mise au point de méthodes suffisamment fiables pour être appliquées industriellement.

Cette découverte marque un tournant essentiel dans l'industrie du cuir. L'introduction du tannage au chrome permet de développer de nouveaux procédés de fabrication associés à des machines modernes remplaçant peu à peu les anciennes méthodes artisanales et propulsant la productivité et la diversité des cuirs fabriqués. En quelques décennies, le tannage au chrome, qui donne d'excellentes propriétés physico-mécaniques au cuir, efface la prépondérance millénaire du tannage végétal et s'impose sur le marché du cuir. Aujourd'hui, plus de 80% des cuirs sont tannés au chrome.

L'intérêt du tannage au chrome est multiple. Outre, sa rapidité (24 heures maximum), sa simplicité, sa polyvalence et son coût moindre (comparé aux autres méthodes), ce type de tannage permet d'obtenir des cuirs résistants et souples offrant un vaste panel de comportements. Il est le matériau idéal pour de multiples applications en chaussures, maroquinerie et prêt à porter.

#### 3.2 Structure du collagène

La composition chimique du derme, partie transformée en cuir, est principalement composée d'eau (60 à 70%), de protéines (20 à 30% dont le collagène) et de graisses (pourcentage variant de 2 à 8% selon l'animal, l'âge, le sexe, la nourriture et la région cutanée).

Le collagène de la peau est la protéine la plus abondante et est essentielle dans la transformation de la peau en cuir. Le collagène, comme toute protéine, résulte d'un assemblage d'acides aminés. Il est formé de trois chaînes polypeptidiques qui s'arrangent en hélice. Les acides aminés principaux du

collagène sont la glycine  $C_2H_5NO_2$  (20%), la proline  $C_5H_9NO_2$  (14%), l'acide glutamique  $C_5H_9NO_4$  (9 à 12%) et l'acide aspartique  $C_4H_7NO_4$  (5%), reliés entre eux par des liaisons peptidiques (NH-CO).

L'acide aspartique et l'acide glutamique (figure 6) apportent des fonctions amines ( $R-NH_2$ ) et carboxyliques ( $R-COOH$ ) très importants pour le tannage au chrome. Ces groupes fonctionnels confèrent à la molécule de collagène un caractère amphotère. L'équilibre entre les deux formes est atteint pour une valeur de pH correspondant au point isoélectrique. Pour le collagène, il se situe à  $pH = 5,5$ . Ainsi, la molécule de collagène peut se trouver sous forme cationique ( $R-NH_3^+/R-COOH$ ) à  $pH$  inférieur à 5,5 et sous forme anionique ( $R-NH_2/R-COO^-$ ) lorsque le  $pH$  est supérieur à 5,5. La structure de la molécule de collagène est représentée schématiquement en figure 7.

Ces fonctions très réactives rendent la peau, en plus de la grande quantité d'eau qu'elle contient, fragile et dégradable par les microorganismes. Ainsi pour donner à la peau ses propriétés imputrescibles, les peaux sont tannées principalement à l'aide de tanins minéraux à base de chrome.

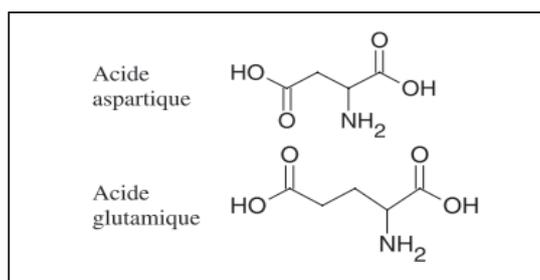


Figure 6 : Acides aminés importants pour le tannage au chrome [14]

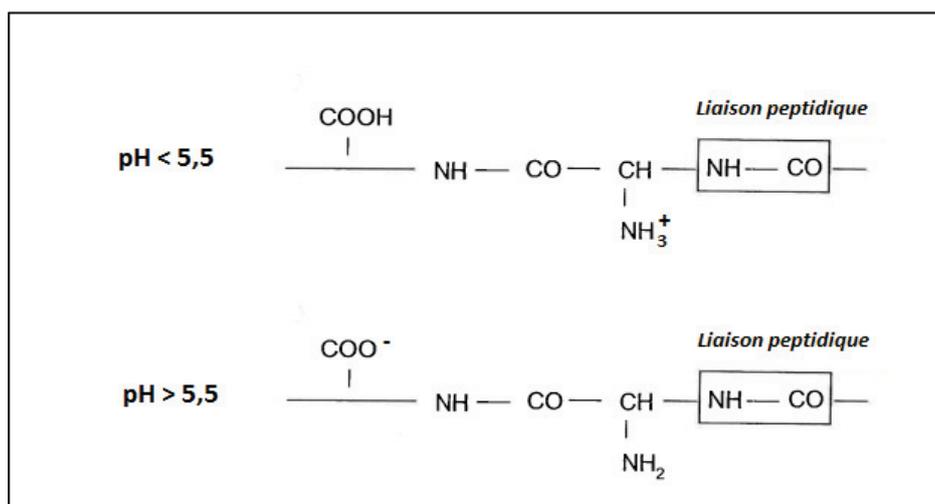


Figure 7 : Simplification de la molécule de collagène en fonction du pH

### 3.3 Le tannage au chrome

Le chrome ( $Z=24$ ) est un métal de transition possédant une structure électronique ( $[Ar]3d^54s^1$ ) qui lui confère une position inégalée en tant qu'agent de tannage. En effet, ses niveaux orbitales 3d incomplets peuvent accueillir des électrons supplémentaires et ainsi former des complexes de coordination.

Le but du tannage est de fixer un agent de tannage sur les fibres de collagène décrites précédemment afin de les stabiliser et de les rendre imputrescible. Le chrome trivalent, à travers notamment du sulfate de chrome basique  $Cr_2(OH)_2(SO_4)_2$ , est l'agent de tannage le plus répandu.

Le processus de tannage du cuir s'appuie sur un paramètre clef du tannage qui influe sur la réactivité du collagène et de ses groupements carboxyliques, le pH. En pratique, le processus de tannage au chrome est divisé en deux étapes indissociables, la pénétration et la fixation.

- **La pénétration**

La première phase de tannage consiste à faire pénétrer dans la structure fibreuse de la peau le sel basique de chrome sans le fixer afin de le répartir de façon homogène. Cette étape est réalisée en milieu acide à un pH compris entre 2,5 et 3,0 lorsque les groupements carboxyliques ( $R-COOH$ ) sont protonés.

- **La fixation**

Lorsque la concentration en chrome est homogène dans toute l'épaisseur de la peau, le pH est remonté à pH 3,5-4,0 afin de libérer les groupes carboxyles ( $R-COO^-$ ) du collagène. Ainsi, le chrome établit des liaisons de coordination avec les radicaux contenant la fonction carboxylique ionisée (acide aspartique et acide glutamique) de la molécule de collagène. Cette étape contribue à la formation de « complexes chrome-collagène » d'une grande stabilité. Un exemple de complexe entre le chrome et les chaînes peptidiques du collagène est présenté en figure 8.

L'intervalle entre pH 2,5 et 4,0 est donc très important pour le tanneur qui doit tenir compte de la diffusion du chrome dans toute l'épaisseur de la peau, mais aussi de sa réactivité sur le substrat collagénique.

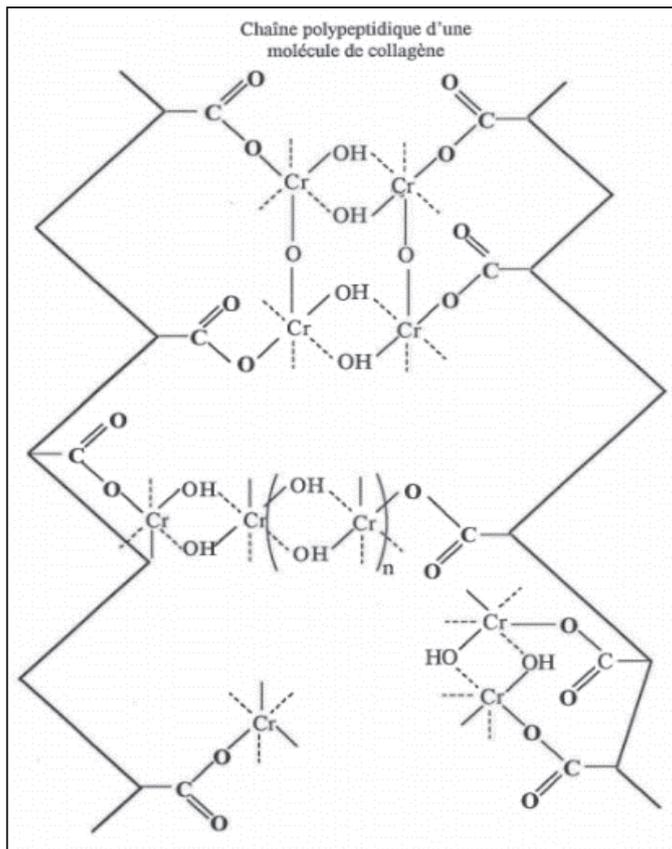


Figure 8 : Exemple de complexe entre le chrome et les chaînes peptidiques du collagène [57]

Les peaux ainsi tannées, d'aspect bleuâtre, sont mises à plat quelques jours pour favoriser la fixation du chrome : c'est le mûrissement (figure 9). A ce stade, le chrome fixé aux fibres de collagène, de façon solide et irréversible, transforme la peau en un cuir imputrescible.



Figure 9 : Cuirs tannés à l'aide du sulfate basique de chrome

## 4 Problématique du chrome hexavalent dans le cuir

### 4.1 Innocuité du cuir

L'innocuité du cuir est une préoccupation majeure de la filière du cuir français et de ses consommateurs. L'innocuité, définie comme la « qualité de ce qui n'est pas nuisible », garantit que le produit ne contient pas de substances chimiques néfastes pour la santé du consommateur. Les industriels de la filière du cuir (tanneries, mégisseries...) doivent donc prendre en considération l'innocuité de leurs produits. Pour cela, la législation relative aux articles de cuir est en grande partie surveillée par le règlement Registration, Evaluation, and Authorization of Chemicals (REACH) [15-16].

Ce programme européen a été lancé en 2007 afin d'encadrer et contrôler les produits chimiques utilisés et en circulation dans l'Union Européenne. REACH a pour objectif de protéger la santé humaine et l'environnement contre les risques chimiques. Pour cela, ce programme impose aux entreprises d'identifier et gérer les risques liés aux substances qu'elles fabriquent et commercialisent dans l'Union Européenne. Son rôle, à terme, est d'avoir une meilleure connaissance des produits et de supprimer progressivement l'utilisation des plus dangereux. Ce programme ne s'applique pas qu'aux industries chimiques mais concerne également les produits rencontrés dans la vie de tous les jours. Par exemple, les produits d'entretien, les peintures, les meubles, les vêtements et bien entendu les articles en cuir sont visés par ce règlement. Dans le règlement REACH, deux annexes sont importantes pour la filière du cuir. En effet, en fonction de leur dangerosité, les substances chimiques pourront être classées dans l'annexe XIV ou dans l'annexe XVII. L'annexe XIV concerne les substances hautement préoccupantes qui sont soumises à autorisation et l'annexe XVII regroupe les substances chimiques interdites dans l'Union Européenne. Ces deux annexes sont continuellement révisées et complétées nécessitant ainsi la mise au point de nouvelles méthodes d'analyse, adaptées aux nouvelles substances.

Depuis le 1<sup>er</sup> Mai 2015, l'annexe XVII du règlement REACH restreint la teneur en chrome hexavalent dans le cuir [17-18]. Ce règlement 301/2014 vise les articles en cuir qui entrent en contact avec la peau (contact direct ou indirect). Le seuil de restriction est fixé à 3 mg/kg de poids sec total du cuir.

Cette nouvelle restriction du chrome hexavalent dans le cuir est à l'origine de ce travail de thèse.

## 4.2 Toxicité du chrome hexavalent

Le chrome existe sous plusieurs états de valence (de -2 à +6) mais il est présent essentiellement à l'état trivalent et hexavalent. La toxicité du chrome varie fortement selon son état d'oxydation. Le chrome trivalent n'a aucun pouvoir cancérigène démontré, et seul de rares cas d'allergies lui sont imputables [19-20]. Cependant, la forme hexavalente est responsable de la quasi-totalité des risques toxicologiques. Le chrome hexavalent présente une toxicité très élevée pour l'homme et ses conséquences sur la santé sont nombreuses (troubles de l'estomac, problèmes respiratoires, affaiblissement du système immunitaire...). Dans le cadre d'articles de cuir, les effets délétères du chrome hexavalent se traduisent le plus souvent par des dermatites de contact.

Historiquement, la dermatite allergique au chrome hexavalent est principalement liée à l'exposition professionnelle au ciment, en contact de la peau. Les premiers cas de dermatites ont été signalés chez des ouvriers construisant le métro à Paris en 1908 [19]. Dans les années 1970, le Danemark a connu une épidémie d'allergies au chrome hexavalent chez les travailleurs de la construction manipulant du ciment [19]. En 2005, la directive européenne (2003/53/CE) interdit la commercialisation et l'utilisation de ciment contenant plus de 2 mg/kg de chrome hexavalent par adjonction d'agents réducteurs dans la préparation du ciment [20-21]. Cette restriction réduit fortement la quantité de chrome hexavalent présente dans le ciment, diminuant ainsi le nombre de patients allergiques de 24,1 % dans la période 1989-1994 à 3 % sur 1995-2007 [20,22].

Outre l'exposition au ciment, le risque professionnel au chrome peut découler du contact avec des alliages métalliques, des agents de teinture, des produits ménagers et bien d'autres [19-20].

Récemment, l'exposition au chrome est passée d'un problème professionnel à un problème de consommation. D'après Thyssen et al. [22], le nombre de cas de d'allergie dû à l'exposition du cuir a augmenté significativement de 24,1 % de 1989-1994 à 45,5 % sur la période de 1995-2007. Dans une étude finlandaise réalisée sur 7 ans (1991- 1997), Karneva et al. [23] a reporté que sur les 2 543 cas de dermatite de contact dénombrés, 143 cas (5,6 %) étaient dus au chrome et que 19 % de ces cas d'allergie au chrome appartenaient à une profession de la filière du cuir.

De nombreux autres cas d'allergies au chrome sont recensés suite au port d'articles de cuir tels que les gants, les chaussures, les bracelets de montre... [24-31]. Un exemple de dermatite de contact au pied, causé par le port d'une paire de chaussures en cuirs, est illustré en figure 10.

Toutes ces études menées démontrent largement les propriétés allergènes du chrome hexavalent et tendent même à converger vers une augmentation des cas d'allergies sur les produits en cuir.

Ainsi, comme pour le ciment, le règlement n°301/2014 de la Commission du 25 mars 2014 modifiant l'annexe XVII du Règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne les composés du chrome hexavalent, restreint la quantité de chrome hexavalent dans le cuir en 2015. La présence de chrome hexavalent ne doit pas excéder 3 mg/kg dans les articles en cuir qui entrent en contact avec la peau [15-16]. Cette limite représente la limite quantitative de la méthode analytique utilisée pour la détermination de la teneur en chrome hexavalent dans le cuir selon la norme internationale EN ISO 17075:2007.

|   |    |   |        |
|---|----|---|--------|
| 26.3.2014   | EN | Official Journal of the European Union  | L 90/3 |
| ANNEX   |    |   |        |
| In Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006, the following paragraphs 5, 6 and 7 are added to column 2 of entry 47: |    |   |        |
|   |    | <p>'5. Leather articles coming into contact with the skin shall not be placed on the market where they contain chromium VI in concentrations equal to or greater than 3 mg/kg (0,0003 % by weight) of the total dry weight of the leather.</p> <p>6. Articles containing leather parts coming into contact with the skin shall not be placed on the market where any of those leather parts contains chromium VI in concentrations equal to or greater than 3 mg/kg (0,0003 % by weight) of the total dry weight of that leather part.</p> <p>7. Paragraphs 5 and 6 shall not apply to the placing on the market of second-hand articles which were in end-use in the Union before 1 May 2015.'</p> |        |



Figure 10 : Dermate de contact allergique au chrome hexavalent de cuir de chaussures [29]

## **CHAPITRE 2**

# **METHODE D'ANALYSE DU CHROME HEXAVALENT PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE**



## Chapitre 2 : Méthode d'analyse du chrome hexavalent par chromatographie ionique

### 1 Bibliographies techniques et références normatives

L'utilisation prédominante du chrome dans l'industrie du cuir présente une réelle préoccupation sanitaire notamment lorsque le chrome trivalent utilisé lors du tannage du cuir est oxydé en chrome hexavalent.

L'agent de tannage au chrome trivalent est le plus répandu pour la fabrication du cuir. Il ne présente aucun effet néfaste pour la santé du consommateur. En revanche, une infime partie du chrome trivalent peut s'oxyder en chrome hexavalent. Le chrome hexavalent possède des propriétés allergènes provoquant des éruptions cutanées chez l'utilisateur. Le contraste entre les propriétés du chrome trivalent et du chrome hexavalent est la raison pour laquelle il est essentiel de différencier les deux états d'oxydation lors de l'analyse du chrome hexavalent dans le cuir. La réglementation européenne limite la teneur en chrome hexavalent à 3 mg/kg dans le cuir, ce qui nécessite de se concentrer sur le chrome hexavalent plutôt que sur le chrome trivalent inoffensif.

L'espèce hexavalente existe principalement comme acide chromique ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) ou sous forme d'ions ( $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Les espèces prédominantes présentes selon le pH sont décrites en figure 11. Ainsi, l'acide chromique ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) est présent à un pH inférieur à 1. La forme ionique  $\text{HCrO}_4^-$  existe pour un pH compris entre 1 et 6 et l'ion chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) à un pH supérieur à 6. L'ion dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) est un dimère du  $\text{HCrO}_4^-$ , moins une molécule d'eau, qui se forme lorsque la concentration de chrome dépasse environ 1 g/L [32].

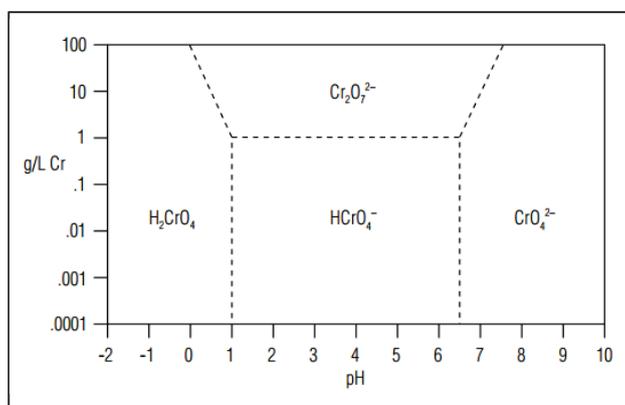
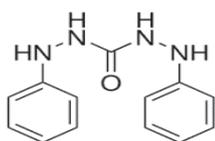


Figure 11: Distribution relative des espèces de chrome hexavalent dans l'eau en fonction du pH et de la concentration de chrome hexavalent [32]

### 1.1 Principe de la méthode d'analyse et méthode de référence

La première norme officielle décrivant la méthode d'analyse pour la détermination du chrome hexavalent dans le cuir a été publiée par la IULTCS (International Union of Leather Technologists and Chemists Society) en 1993 [33]. Cette norme est référencée sous le nom IUC 18 (International Union of Chemistry). Le chrome hexavalent est extrait, sous forme d'ion chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ , de 2 grammes de cuir broyé à l'aide d'un tampon désoxygéné à pH 7,5-8 pendant trois heures. Le chrome hexavalent extrait réagit avec la 1,5-diphénylcarbazide pour former un complexe de couleur rouge-violet suivant la réaction suivante :



Le complexe ainsi formé est détecté à une longueur d'onde de 540 nm par spectrophotométrie UV-Visible. La limite de quantification (LQ) de la méthode est évaluée à 3 milligrammes de chrome hexavalent par kilogramme de cuir, ce qui correspond juste à l'exigence. La norme IUC 18:1993 a été reprise par l'Europe qui l'inclut dans l'EN 420:1994 (exigences générales pour les gants de sécurité) et par l'Allemagne qui la publie sous la référence DIN 53314:1996 (Deutsches Institut für Normung) [33]. Cette méthode de détection spécifique du chrome hexavalent permet de différencier les deux formes de chrome présent dans l'extrait et de quantifier aisément le chrome hexavalent en présence de chrome trivalent. La réaction colorimétrique a largement fait ses preuves et est utilisée dans de nombreux secteurs d'activités tels que le dosage du chrome hexavalent dans les matrices environnementales [34-35].

### 1.2 Evolution de la méthode de référence

La norme IUC 18 pour la détermination du chrome hexavalent dans le cuir a néanmoins été remise en cause en raison des interférences spectrophotométriques rencontrées notamment lors de l'analyse de cuirs colorés [36-40]. En effet, une partie des colorants présents dans ces cuirs peut être co-extraite avec le chrome hexavalent pendant l'étape d'extraction. La détection à 540 nm du complexe rouge-violet formé entre le chrome hexavalent et le 1,5-diphénylcarbazide peut être interférée par les colorants extraits qui absorbent dans cette plage de longueurs d'onde.

Le niveau autorisé de chrome hexavalent dans les échantillons de cuir étant extrêmement faible (3 mg/kg), la méthode d'analyse de la norme IUC 18 a dû évoluer pour corriger ces interférences et garantir une meilleure fiabilité des résultats. Ainsi, une étape de purification a été introduite : plusieurs approches ont été expérimentées à l'aide d'une extraction sur phase solide (SPE); la méthode d'extraction, elle, reste conservée.

En 2002, une première approche SPE à l'aide de cartouches d'extraction en phase inverse a été exploitée au travers d'un essai inter-laboratoire [36]. Même si l'utilisation des cartouches C<sub>18</sub> (DIONEX On Guard RP et WATERS Sep-Pack Plus tC<sub>18</sub>) apporte une réelle amélioration pour l'analyse des cuirs colorés (décoloration importante de l'extrait coloré après passage sur la cartouche) et assure une bonne reproductibilité des résultats entre les quatre laboratoires espagnols, la capacité de celles-ci est parfois limitée lorsque de fortes concentrations de colorants sont présentes dans l'extrait.

Les avantages d'une purification sur cartouches C<sub>18</sub> ont été intégrés par l'ISO et le CEN qui publient conjointement l'EN ISO 17075 en 2007 [41]. Cette méthode mettant en œuvre les cartouches C<sub>18</sub> remplace la méthode IUC 18 et devient la norme officielle pour le dosage du chrome hexavalent dans le cuir. La limite de quantification reste identique à la précédente norme. En effet, l'étape de purification engendre la dilution de l'échantillon et ne permet pas de quantifier en dessous des 3 mg/kg de chrome hexavalent.

Pour limiter les problèmes liés à l'utilisation de la méthode IUC 18, d'autres pistes ont été exploitées. Scancar et al. [37] ont comparé en parallèle l'efficacité de la dilution de l'échantillon, l'efficacité de l'utilisation des cartouches C<sub>18</sub> (VARIAN Mega Bond Elut RP C<sub>18</sub>) et des cartouches à base de Florisil (SUPELCO) pour réduire les interférences de couleur avant la détermination spectrophotométrique du chrome hexavalent dans des cuirs teints. Un extrait des résultats est repris dans le tableau 1. Les données expérimentales du cuir noir violet (échantillon 15) ont permis de démontrer l'impact des extraits colorés sur la détection spectrophotométrique, qui ne peut être réduit par la dilution et l'utilisation de cartouches C<sub>18</sub>. Dans ces extraits, la quantité de chrome hexavalent est très largement surestimée. La purification à l'aide de la Florisil est la méthode la plus efficace pour les extraits fortement colorés. Le phénomène d'interférence est moins marqué sur des cuirs de couleur claire (échantillon 19). Dans ce cas, la dilution par 5 ainsi que la décoloration à l'aide des cartouches C<sub>18</sub> est suffisante pour limiter les faux positifs.

| Echantillon | Couleur du cuir | Chrome hexavalent avec extrait dilué (1:5) | Chrome hexavalent avec RP C18 | Chrome hexavalent avec Florisil |
|-------------|-----------------|--|-------------------------------|---------------------------------|
| 15          | noir violet     | 21,4 ± 0,9                                 | 6,6 ± 0,3                     | < 0,5                           |
| 19          | bleu ciel       | 19,7 ± 0,9                                 | 20,6 ± 0,08                   | 20,0 ± 0,6                      |

Tableau 1 : Extrait de la publication [37] du tableau IV « détermination des concentrations de Cr (VI) dans les échantillons de cuir par spectrophotométrie à l'aide du 1,5 diphénylcarbazine. Avant l'analyse, les extraits de cuir ont été dilués 1: 5 ou décolorés par RP-C18 ou Florisil»

Malgré cette nette amélioration, l'étape de purification à l'aide de cartouches nécessite de nombreuses étapes de manipulation par l'opérateur qui peuvent être sources d'erreurs et rendent celle-ci longue et fastidieuse. De plus, il est important de noter que la limite de quantification est toujours de 3 mg/kg de chrome hexavalent (correspondant exactement à la restriction européenne).

L'intérêt de développer une méthode d'analyse automatisée est donc devenu urgent pour améliorer la productivité de l'analyse, pour assurer une meilleure fiabilité des résultats obtenus mais également pour diminuer la limite de quantification de la méthode d'analyse.

### 1.3 Introduction de la chromatographie ionique

Plusieurs branches industrielles proposent l'analyse par chromatographie ionique avec détection spectrophotométrique pour une analyse plus fiable du chrome hexavalent dans l'eau [32,34], dans les engrais [42], dans le ciment [43], dans les déchets et des sols [44] et les produits cosmétiques [45].

Le dosage du chrome hexavalent par chromatographie ionique a également été mis en œuvre pour les matrices de cuir [38-40].

Dans une étude de Pastore et al. [38], les auteurs proposent une première approche de la chromatographie ionique. L'extrait, préalablement purifié à l'aide d'une cartouche C<sub>18</sub>, est analysé par chromatographe ionique puis mélangé avec un réactif post-colonne à base de diphénylcarbazine afin de détecter le chrome hexavalent complexé à 540 nm. Malgré l'étape de chromatographie par échange d'anions qui permet de séparer le chrome hexavalent des autres substances extraites, cette étude signale l'utilisation inévitable de prétraitements des échantillons afin d'augmenter la durée de vie de la colonne analytique. Ainsi, la purification SPE est conservée pour éliminer les substances organiques telles que les colorants résiduels de l'extrait. Cette étape, toujours manuelle, engendre des manipulations synonymes de sources d'erreurs. Il semble donc nécessaire d'automatiser entièrement la méthode d'analyse.

Ganeshjeevan et al. [39] ont également mis en évidence que les extraits fortement chargés en colorant avaient une influence sur la forme des pics, la sensibilité, et détérioraient rapidement la phase stationnaire d'échange d'ions de la colonne analytique. Cet article propose une dialyse en ligne à l'aide d'une membrane afin d'éliminer les composés interférents et de préserver la colonne analytique. Cependant, cette technique prometteuse demande une approche assez pointue qui peut être fastidieuse à mettre en place dans les laboratoires de routine. De plus, les auteurs ne mentionnent pas de limite de quantification.

En 2012, Ce même auteur [40] a démontré l'efficacité d'un prétraitement en ligne à l'aide de pré-colonne remplie de Florisil. Cette étude compare la méthode de référence ISO 17075 et le couplage pré-colonne à base de Florisil et colonne échangeuses d'anions sur des échantillons réels. Une partie des résultats est répertoriée dans le tableau 2. Les cuirs analysés par la méthode chromatographique affichent des teneurs en chrome hexavalent comprises entre 0 et 4,03 mg/kg avec des écart-types relatifs de 1,1 à 2,8 %. Les mêmes cuirs analysés suivant la méthode officielle révèlent des teneurs supérieures avec des écart-types relatifs plus élevés de 2,1 à 17,2%. De nouveau, la capacité restreinte des cartouches C<sub>18</sub> préconisées par la norme est mise en évidence pour les quatre premiers cuirs (surestimation du chrome hexavalent). Le phénomène n'est pas perceptible pour les deux derniers échantillons (marron et non coloré), expliqué par la couleur de l'extrait très claire dont les interférences sont éliminées par les cartouches C<sub>18</sub>. L'approche chromatographique, couplée à une pré-colonne à base de Florisil permet donc de s'affranchir efficacement des interférences spectrophotométriques. Cette méthode simple et efficace permet une analyse de l'échantillon en moins de dix minutes. Néanmoins, cette méthode d'analyse montre ses limites après 20 injections successives sur la cartouche Florisil. Ces injections répétées sur une même cartouche augmentent la contre-pression dans le système chromatographique et empêchent toute autre injection après 20 analyses. La limite de quantification n'est pas mentionnée dans cette étude.

| Nature de l'échantillon    | Couleur extrait | Méthode avec pré-colonne<br>Florisil et chromatographie ionique |                     | Méthode officielle ISO 17075 |                     |
|----------------------------|-----------------|---|---------------------|------------------------------|---------------------|
|                            |                 | Chrome hexavalent (mg/kg)                                       | % RSD (6 reliquats) | Chrome hexavalent (mg/kg)    | % RSD (6 reliquats) |
| Cuir de sac à main         | Bleu            | 2,32  | 2,8                 | 4,86                         | 11,3                |
| Cuir de chaussure          | Rouge           | 1,94  | 2,4                 | 2,91                         | 8,3                 |
| Cuir de chaussure (enfant) | Violet          | 1,43  | 2,1                 | 2,3                          | 14,1                |
| Cuir de bracelet de montre | Noir            | 1,14  | 2,0                 | 6,0                          | 17,2                |
| Cuir de ceinture           | Marron          | 4,03  | 1,8                 | 3,9                          | 3,7                 |
| Cuir de bracelet de montre | Non coloré      | Non détecté   | 1,1                 | Non détecté                  | 2,1                 |

Tableau 2 : Extrait de la publication [40] du tableau IV «Comparaison des résultats de Cr (VI) pour des échantillons réels de différentes couleurs. Analyses par l'IUC / ISO officiel et la méthode proposée»

#### 1.4 Récapitulatif sur l'évolution de la méthode d'analyse

La figure 12 propose un schéma récapitulatif de l'évolution normative de la méthode d'analyse.

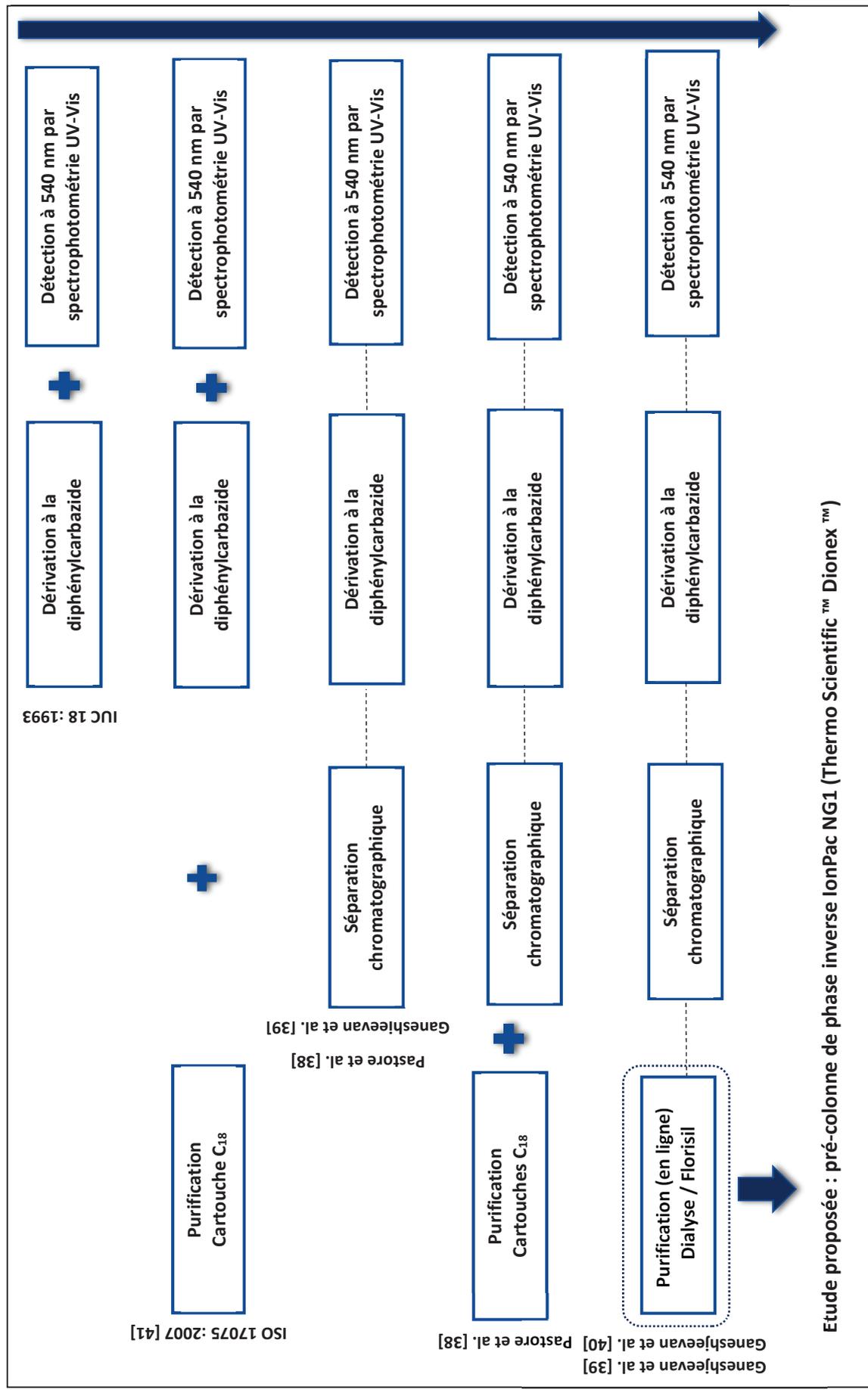


Figure 12 : Evolution de la méthode d'analyse pour la détermination du chrome hexavalent dans le cuir

## 2 Optimisation de la méthode d'analyse par chromatographie ionique

### 2.1 Objectif

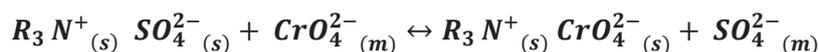
L'automatisation de la méthode d'analyse en introduisant la chromatographie ionique a largement fait ses preuves dans les études précédentes. Le prétraitement de l'échantillon est indispensable afin de préserver la colonne analytique des impuretés et de colorants présents dans l'extrait. Les dernières méthodes publiées ont proposé plusieurs approches de purification, très efficaces mais pas toujours très adaptées pour l'analyse d'un grand nombre d'échantillons en laboratoire de routine.

Ainsi, la suite de ce travail propose de poursuivre ce développement analytique et de travailler plus particulièrement sur la méthode de purification afin de pouvoir analyser de nombreux échantillons en routine sans dégrader la colonne séparative. Un nouveau prétraitement de l'échantillon en ligne à l'aide d'une pré-colonne de phase inverse IonPac NG1 (Thermo Scientific™ Dionex™) a été réalisé.

La méthode d'analyse complète est décrite dans la partie 2.1 du chapitre 5.

### 2.2 Présentation de la méthode d'analyse

Les essais ont été réalisés sur une chaîne de chromatographie ionique de modèle Dionex ICS 5000+ équipée de deux pompes. La première pompe assure la circulation de la phase mobile dans le système chromatographique. Elle entraîne les 100 µL d'échantillon chargés dans la boucle d'injection jusqu'à la pré-colonne remplie d'une phase polymérique de divinylbenzène (PS-DVB) fonctionnant en phase inverse (Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac NG1 35mm x 4mm x 10µm). Cette pompe dirige ensuite l'extrait purifié dans la colonne analytique dont la phase stationnaire échangeuse d'anions est constituée de particules de polystyrène/divinylbenzène (PS-DVB) greffées de groupements ammonium quaternaire (Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac AS7 250mm x 4mm x 10µm). Le chrome hexavalent est alors séparé des autres substances présentes dans l'extrait grâce aux échanges suivants :



À la sortie de la colonne analytique, la deuxième pompe distribue le réactif dérivant composé d'une solution acide de 1,5-diphénylcarbazide grâce à un raccord en forme de T. Le mélange des deux flux, permettant la réaction entre le chrome hexavalent et le 1,5-diphénylcarbazide, est assuré dans un réacteur en forme de spirale. Le complexe rouge-violet formé est détecté à une longueur d'onde de 540 nm par spectrophotométrie UV-Visible.

La configuration complète de ce système chromatographique est illustrée en figure 13.

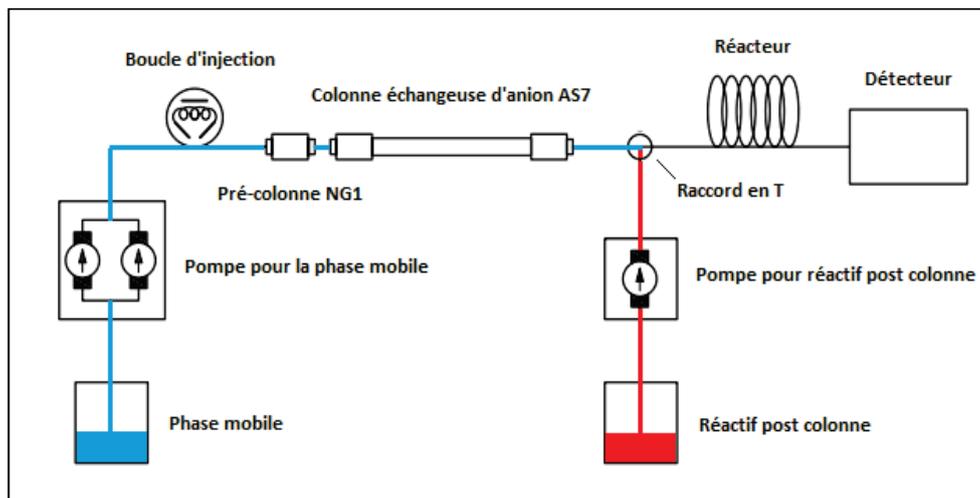


Figure 13 : Schéma d'une chromatographie ionique couplée à un système de dérivation post-colonne

L'analyse dure 10 min en mode isocratique à une température de 30°C. Les débits sont respectivement de 1 mL/min pour la pompe de la phase mobile contenant 250 mM de sulfate d'ammonium et 100 mM d'hydroxyde d'ammonium et de 0,33 mL/min pour la pompe délivrant le réactif de dérivation à 2 mM de diphenylcarbazide et 1 N d'acide sulfurique. Un exemple de chromatogramme à 5 µg/L de chrome hexavalent équivalent à 0,25 mg de chrome hexavalent par kg de cuir (limite de quantification déterminée dans le paragraphe §3.1.2) est présenté en figure 14.

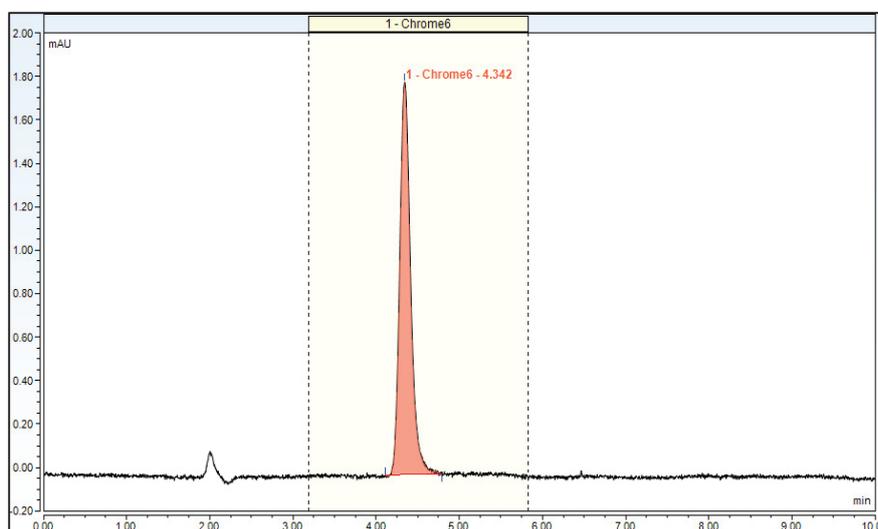


Figure 14 : Schéma d'une chromatographie ionique couplée à un système de dérivation post-colonne. Colonne analytique IonPac AS7 (250mm x 4mm x 10µm) et pré-colonne IonPac NG1 (35mm x 4mm x 10µm). Phase mobile à 250 mM de sulfate d'ammonium et 100 mM d'hydroxyde d'ammonium, débit de 1mL/min. Réactif de dérivation à 2 mM de diphenylcarbazide et 1 N d'acide sulfurique, débit de 0,33mL/min. Volume d'injection 100 µL. Four 30°C. Détection à 540 nm.

### 2.3 Mise en évidence de l'efficacité de la pré-colonne

Les publications citées précédemment [38-39] ont mis en avant l'effet nocif des colorants sur la colonne analytique imposant une étape de purification pour préserver la colonne analytique.

La suite de ce travail s'intéresse plus particulièrement à l'efficacité de la purification en ligne sur les cuirs colorés grâce à l'introduction de la pré-colonne IonPac NG1 de chez Thermo Scientific™ Dionex™.

Afin de démontrer l'impact des colorants sur la colonne IonPac AS7 et l'efficacité de la pré-colonne IonPac NG1 pour éliminer les colorants présents dans le tampon d'extraction, deux familles de colorants rouges (colorant acide et colorant métallifère) sont sélectionnés parmi les extraits de couleur rouge les plus intenses obtenus dans les conditions habituelles de préparation d'échantillon décrites précédemment. Les propriétés du colorant acide anionique et du colorant métallique sont décrites dans le tableau 3. Les colorants absorbent dans la même plage de longueurs d'onde que le complexe formé entre le chrome hexavalent et le 1,5-diphénylcarbazine.

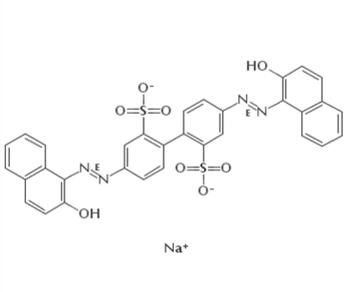
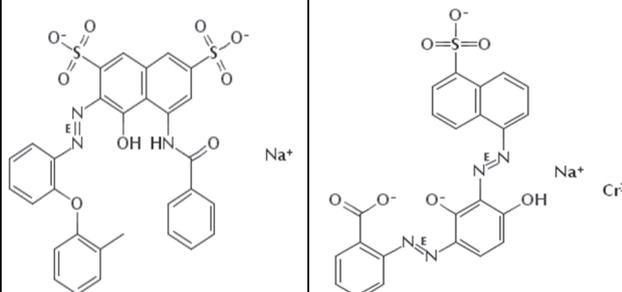
| Colorant           | Colorant acide  |              | Colorant métallifère   |
|--------------------|---|--------------|--|
| Nom                | ROUGE ISONYL JRS N  |              | MELIODERM HF BRUN R  |
| Fournisseur        | Alpa Sud  |              | Stahl  |
| Description        | Acid Red 97   | Acid Red 131 | Brown HH 469   |
| n° CAS             | 10169-02-5  | 70210-37-6   | 94933-05-8   |
| $\lambda_{\max}$   | 530 nm  | 550 nm       | 540 nm   |
| Structure molécule |  |              |  |

Tableau 3 : Propriétés des colorants acide et métallifère étudiés

Mise en évidence de la nécessité d'utiliser la pré-colonne

Dans une première étude, une injection de 100  $\mu\text{L}$  d'un extrait coloré du colorant acide a été réalisée dans les conditions chromatographiques décrites précédemment en enlevant la pré-colonne. L'absence de tout signal à 540 nm montre que le colorant injecté est totalement retenu sur la colonne analytique IonPac AS7 (Thermo Scientific <sup>TM</sup> Dionex <sup>TM</sup>). L'augmentation de la concentration des ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) de la phase mobile, à 500 et 750 mM de sulfate d'ammonium, n'a pas suffi pour éluer le colorant de la phase stationnaire, illustrant ainsi que le colorant est principalement retenu selon un mécanisme de phase inverse sur le support polymérique de la phase échangeuse d'anions. Il est donc certain qu'en absence de pré-colonne, les colorants sont retenus par le support polymérique et cationique de la colonne analytique (par échange anionique et par effet hydrophobe) et l'empoisonnent fortement. L'introduction d'une colonne de protection appropriée avant la colonne analytique est donc indispensable.

Mise en évidence de l'efficacité de la pré-colonne

Une seconde étude propose d'évaluer la capacité de la pré-colonne IonPac NG1 (Thermo Scientific <sup>TM</sup> Dionex <sup>TM</sup>). La pré-colonne sélectionnée est remplie d'une phase polymérique de divinylbenzène (PS-DVB) et fonctionne selon un mécanisme de phase inverse. Ce support polymérique permet d'utiliser des phases mobiles 100% aqueuses et hautement basiques (pH de la phase mobile à 12) ce qui présente un avantage par rapport aux supports de chromatographie sur silice qui subissent une dissolution dans de tels milieux. Dans cette expérience, l'extrait d'un cuir de couleur rouge est injecté avec et sans pré-colonne puis détecté directement à la longueur d'onde 540 nm (sans colonne analytique). Comme illustré sur la figure 15, le colorant rouge acide sature le détecteur spectrophotométrique à 5000 mAU lorsque 100  $\mu\text{L}$  de l'extrait coloré sont injectés sans la pré-colonne. L'expérience a été renouvelée avec le colorant rouge métallifère et le chromatogramme est très semblable à la figure 15a, celui-ci n'est donc pas montré. Après l'introduction de la pré-colonne, le profil chromatographique est très différent. La figure 15b montre les signaux enregistrés pour la première et la 150<sup>ème</sup> injection du colorant rouge acide. Après 150 injections répétées de ce même extrait coloré, le faible signal à 7 mAU démontre que le colorant est toujours retenu sur la colonne de protection. Après la régénération de la pré-colonne (voir paragraphe suivant), la même expérience a été réalisée à l'aide du colorant rouge métallifère. Les injections successives du colorant métallifère sont illustrées en figure 15c. La pré-colonne remplit encore son rôle après 150 injections.

Ces essais mettent en évidence l'efficacité de la pré-colonne à retenir les colorants afin de protéger efficacement la colonne échangeuses d'anions et d'emprisonner les colorants anioniques et hydrophobes co-extraits dans les échantillons.

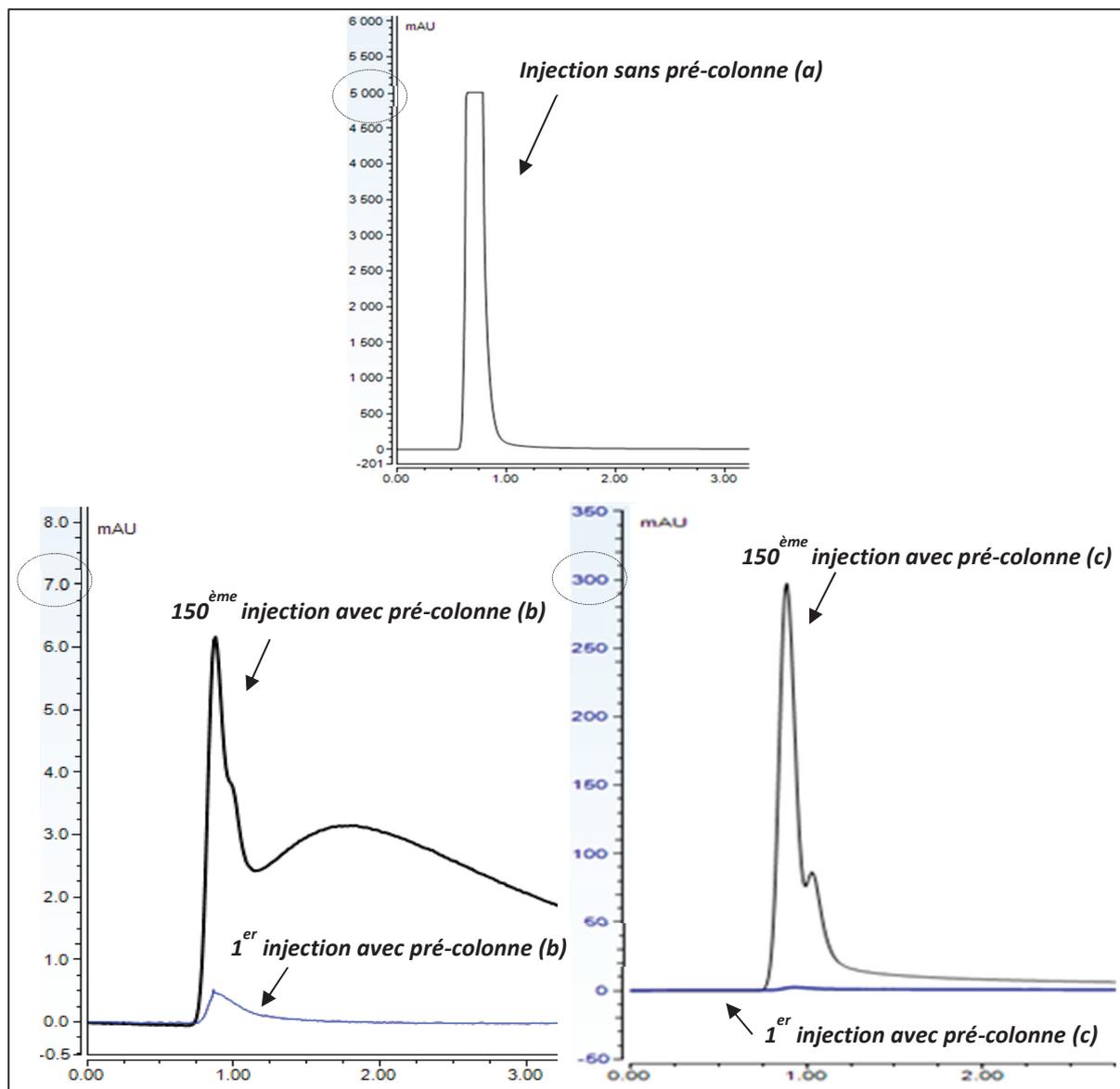


Figure 15 : Efficacité de la pré-colonne IonPac NG1, injection directe d'un extrait contenant le colorant rouge acide sans pré-colonne (a), (b) avec pré-colonne IonPac NG1 pour le colorant acide et (c) avec pré-colonne IonPac NG pour le colorant métallifère

#### Régénération de la pré-colonne

Une régénération régulière avec un mélange de méthanol/eau (70/30, v/v) à un débit de 1 mL/min pendant environ 30 minutes de la pré-colonne est recommandée environ tous les 150 échantillons. Cette régénération est essentielle pour prolonger la durée de vie de la colonne analytique.

### 3 Validation de la méthode d'analyse par chromatographie ionique

#### 3.1 Validation statistique de la méthode d'analyse

Afin de pouvoir utiliser cette méthode d'analyse mise en place au laboratoire et de démontrer la fiabilité des résultats, une validation de la méthode a été réalisée en se basant sur la norme NF T90-210.

##### 3.1.1 Principe de la norme NF T90-210

Cette partie propose la validation complète de la méthode d'analyse du chrome hexavalent par chromatographie ionique selon la norme française NF T90-210 [46]. Cette norme, développée pour des matrices aqueuses, vise à établir un protocole d'évaluation des performances d'une méthode quantitative dans un laboratoire à l'aide d'outils statistiques. Ainsi, l'étude des performances de la méthode d'analyse est basée sur :

- L'étude de la fonction d'étalonnage (étalonnage de 5 à 1000  $\mu\text{g/L}$ ),
- L'évaluation de la limite de quantification présumée (0,25 mg/kg),
- La détermination des rendements pour chaque niveau de concentration (0,25, 2,5 et 50 mg/kg),
- L'étude de l'exactitude pour 2 niveaux de concentration (2,5 et 50 mg/kg),
- L'estimation des incertitudes de la méthode d'analyse.

Les paragraphes suivants présentent le protocole de validation et les résultats qui ont permis d'évaluer les performances de la méthode d'analyse du chrome hexavalent par chromatographie ionique dans les matrices de cuir.

##### 3.1.2 Etude de la fonction d'étalonnage

###### Définition et stratégie

La linéarité est la capacité d'une méthode d'analyse, dans un domaine d'application défini, à fournir une valeur d'information ou des résultats proportionnels à la quantité d'analyte à doser dans l'échantillon.

La norme NF T90-210 (plan A) propose d'évaluer le domaine de linéarité sur cinq niveaux de concentration et cinq répétitions. Ainsi, une gamme d'étalonnage en cinq points a été préparée une

fois par jour pendant 5 jours aux concentrations 5, 10, 50, 250 et 1000 µg/L en chrome hexavalent dans le tampon d'extraction à partir d'une solution étalon de 1000 mg/L.

La linéarité du modèle a été évaluée par une approche dite EMA (Ecart Maximal Acceptable) en comparant graphiquement les biais observés à des EMA fixés par l'expérimentateur. Cette approche consiste à vérifier que les biais observés entre la valeur de l'étalon et celle retrouvée pour les gammes d'étalonnage sont inférieurs aux écarts maximaux autorisés. Dans cette étude, les EMA ont été fixés à ± 20% pour les deux points bas de la gamme d'étalonnage à 5 et 10 µg/L de chrome hexavalent (correspondant à 0,25 et 0,5 mg/kg) et à ± 10% pour les autres points à 50, 250 et 1000 µg/L (soit 2,5, 12,5 et 50 mg/kg).

### Résultats

Les résultats des concentrations retrouvées sont exposés dans le tableau 4. La fonction linéaire de type  $Y = a_1X + a_0$  est évaluée à partir de ces données expérimentales. Ainsi, la pente de la droite ( $a_1$ ) et l'ordonnée à l'origine ( $a_0$ ) sont calculées pour chaque jour d'étalonnage.

| Date des séries | 5 µg/L | 10 µg/L | 50 µg/L | 250 µg/L | 1000 µg/L | $a_1$ | $a_0$  |
|-----------------|--------|---------|---------|----------|-----------|-------|--------|
| 15/05/2016      | 4,90   | 9,89    | 50,33   | 250,50   | 999,86    | 1,000 | 0,142  |
| 18/05/2016      | 4,97   | 10,23   | 50,84   | 254,30   | 998,88    | 0,998 | 1,251  |
| 19/05/2016      | 4,86   | 9,96    | 49,98   | 253,32   | 999,17    | 0,999 | 0,676  |
| 20/05/2016      | 4,97   | 9,98    | 50,45   | 253,49   | 999,11    | 0,999 | 0,886  |
| 22/05/2016      | 4,99   | 9,92    | 49,73   | 250,46   | 999,90    | 1,000 | -0,002 |

Tableau 4 : Résultats des concentrations retrouvées en chrome hexavalent (µg/L)

A partir de ces valeurs expérimentales, les biais absolus et relatifs entre chaque concentration théorique et chaque concentration retrouvée sont calculés respectivement dans les tableaux 5 et 6. Un exemple de calcul est présenté, ci-contre, pour la première détermination de chaque biais.

$$\text{Biais absolu } (\mu\text{g/L}) = 4,90 - 5 = -0,10$$

$$\text{Biais relatif } (\%) = \left( \frac{4,90 - 5}{5} \right) \times 100 = -1,9$$

| Date des séries | 5 µg/L | 10 µg/L | 50 µg/L | 250 µg/L | 1000 µg/L |
|-----------------|--------|---------|---------|----------|-----------|
| 15/05/2016      | -0,10  | -0,11   | 0,33    | 0,50     | -0,14     |
| 18/05/2016      | -0,03  | 0,23    | 0,84    | 4,30     | -1,12     |
| 19/05/2016      | -0,15  | -0,04   | -0,02   | 3,32     | -0,83     |
| 20/05/2016      | -0,03  | -0,02   | 0,45    | 3,49     | -0,89     |
| 22/05/2016      | -0,01  | -0,08   | -0,27   | 0,46     | -0,10     |

Tableau 5 : Résultats des biais absolus par rapport aux valeurs théoriques en chrome hexavalent (µg/L)

| Date des séries     | 5 µg/L     | 10 µg/L    | 50 µg/L    | 250 µg/L   | 1000 µg/L  |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 15/05/2016          | -1,9%      | -1,1%      | 0,7%       | 0,2%       | 0,0%       |
| 18/05/2016          | -0,7%      | 2,3%       | 1,7%       | 1,7%       | -0,1%      |
| 19/05/2016          | -2,9%      | -0,4%      | 0,0%       | 1,3%       | -0,1%      |
| 20/05/2016          | -0,7%      | -0,2%      | 0,9%       | 1,4%       | -0,1%      |
| 22/05/2016          | -0,3%      | -0,8%      | -0,5%      | 0,2%       | 0,0%       |
| <b>Biais toléré</b> | <b>20%</b> | <b>20%</b> | <b>10%</b> | <b>10%</b> | <b>10%</b> |

Tableau 6 : Résultats des biais relatifs par rapport aux valeurs théoriques en chrome hexavalent (%)

La figure 16 montre que les biais relatifs mesurés entre les valeurs de l'étalon et les concentrations recalculées de chrome hexavalent sont compris dans les intervalles des Ecart Maximal Acceptable (EMA) fixés et sont donc conformes pour les cinq niveaux de concentration étudiés. La fonction d'étalonnage est considérée comme acceptable dans le domaine étudié.

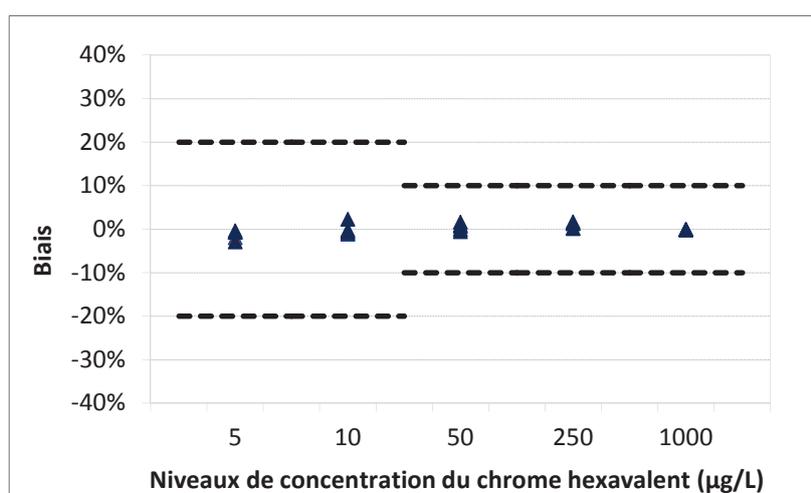


Figure 16 : Représentation graphique des biais relatifs par rapport aux concentrations théoriques selon l'approche EMA pour l'étude de la fonction d'étalonnage du chrome hexavalent par chromatographie ionique

### 3.1.3 Etude de la limite de quantification présumée

#### Définition et stratégie

La limite de quantification LQ d'une méthode est la plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans cette méthode avec une exactitude définie.

La norme française NF T90-210 (plan B) décrit une méthode pour vérifier si une limite de quantification présumée peut être acceptable, ce qui présente l'avantage d'évaluer expérimentalement une valeur de limite de quantification. L'exactitude de cette limite de quantification présumée peut être validée à l'aide des écarts maximaux acceptés (EMA) à  $\pm 60\%$  si les deux inégalités suivantes sont remplies:

$$Z_{LQ} - 2 S_{LQ} > LQ - 60\% LQ$$

$$Z_{LQ} + 2 S_{LQ} < LQ + 60\% LQ$$

Avec :

- $Z_{LQ}$  la concentration moyenne des valeurs expérimentales
- $S_{LQ}$  l'écart-type de fidélité intermédiaire des séries

Dans cette étude, la limite de quantification présumée est testée à 5  $\mu\text{g/L}$  soit 0,25 mg/kg de chrome hexavalent du poids total du cuir en considérant que 2 g de cuir sont extraits avec 100 mL de solution d'extraction. Le choix de cette limite de quantification permet de remplir confortablement l'exigence de la législation européenne fixée à 3 mg/kg de chrome hexavalent et permet d'anticiper d'éventuelles évolutions de celle-ci.

Un échantillon de cuir ne contenant pas de chrome hexavalent est dopé à la limite de quantification présumée à 5  $\mu\text{g/L}$  (0,25 mg/kg) à l'aide d'une solution étalon à 1000 mg/L. Le cuir dopé subit l'étape d'extraction et est analysé suivant la procédure décrite précédemment en partie 2. Deux déterminations (dans des conditions de répétabilité) ont été réalisées sur cinq jours différents.

#### Résultats

Les résultats bruts des deux répétitions sur cinq jours différents sont présentés dans le tableau 7. Pour simplifier et rester dans la même unité que l'étude de la fonction d'étalonnage, la suite des résultats est exprimée en  $\mu\text{g/L}$  (et non en mg/kg).

| Date des séries | Teneur ajouté (µg/L) | Teneur retrouvée (µg/L) |      | Moyenne (µg/L) | Variance s <sup>2</sup> |
|-----------------|----------------------|-------------------------|------|----------------|-------------------------|
| 15/05/2016      | 5                    | 4,72                    | 4,73 | 4,73           | 0,000                   |
| 18/05/2016      | 5                    | 4,60                    | 4,43 | 4,51           | 0,013                   |
| 19/05/2016      | 5                    | 5,12                    | 4,75 | 4,93           | 0,067                   |
| 20/05/2016      | 5                    | 4,23                    | 4,62 | 4,42           | 0,076                   |
| 22/05/2016      | 5                    | 4,58                    | 4,62 | 4,60           | 0,001                   |

Tableau 7 : Résultats des dopages réalisés à la limite de quantification présumée à 5 µg/L (0,25 mg/kg) de chrome hexavalent

A partir de ces résultats bruts, l'étude statistique est réalisée en tableau 8 afin de valider expérimentalement la limite de quantification présumée à 5 µg/L soit 0,25 mg/kg de chrome hexavalent. La figure 17 est construite afin de vérifier visuellement les deux inégalités à l'aide des écarts maximaux acceptés (EMA) fixés à ± 60%.

|  |                 |
|--|-----------------|
| Concentration de l'échantillon (µg/L)                  | 5 µg/L          |
| Concentration de l'échantillon (mg/kg)                 | 0,25 mg/kg      |
| EMA fixé(%)  | 60%             |
| Nombre de séries                                       | 5               |
| Z <sub>LQ</sub> : moyenne générale (µg/L)              | 4,64            |
| S <sub>LQ</sub> : écart-type de fidélité intermédiaire | 0,23            |
| CV de fidélité intermédiaire (%)                       | 5,1 %           |
| LQ + EMA x LQ  | 8,00            |
| Z <sub>LQ</sub> + 2 x S <sub>LQ</sub>                  | 5,11            |
| Z <sub>LQ</sub> - 2 x S <sub>LQ</sub>                  | 4,17            |
| LQ - EMA x LQ  | 2,00            |
| <b>Exactitude de la méthode</b>                        | <b>VERIFIEE</b> |

Tableau 8 : Interprétation des paramètres d'exactitude de la limite de quantification présumée à 5 µg/L (0,25 mg/kg) de chrome hexavalent

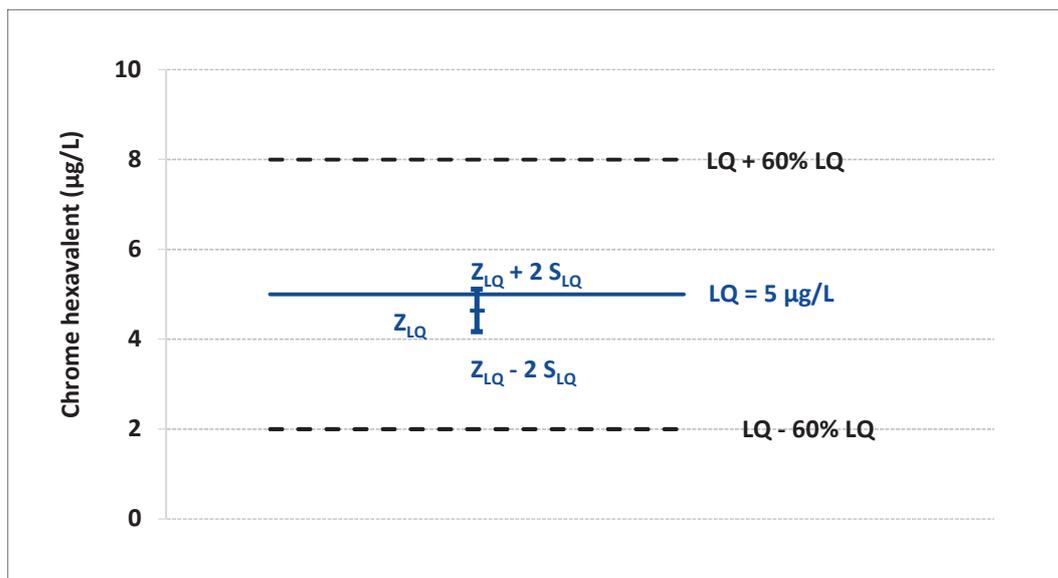


Figure 17 : Représentation graphique des paramètres d'exactitude de la limite de quantification présumée à 5 µg/L soit 0,25 mg/kg de chrome hexavalent

Le tableau 8 et la figure 17 montrent que les deux inégalités sont vérifiées. L'exactitude de la limite de quantification présumée à 5 µg/L soit 0,25 mg/kg de chrome hexavalent est vérifiée. Cette méthode d'analyse par chromatographie ionique remplit parfaitement les exigences puisque la limite de quantification validée est plus de dix fois inférieure à la teneur maximale autorisée de 3 mg/kg de chrome hexavalent.

### 3.1.4 Etude des rendements

#### Définition et stratégie

L'objectif de cette étude (plan C de la norme NF T90-210) est de caractériser l'influence de l'étape de préparation lorsque celle-ci n'est pas prise en compte dans l'étude de l'étalonnage (en paragraphe 3.1.2). Le rendement moyen, fixé par l'utilisateur, est acceptable lorsqu'il est compris entre 70 et 120%.

Pour cette expérience, un échantillon de cuir ne contenant pas de chrome hexavalent est dopé à deux niveaux de concentration à 50 µg/L et 1000 µg/L soit respectivement 2,5 mg/kg et 50 mg/kg de chrome hexavalent du poids total du cuir en considérant que 2 g de cuir sont extraits avec 100 mL de solution d'extraction. De la même façon que précédemment, le cuir ainsi dopé subit l'étape d'extraction et est analysé suivant la procédure précédemment décrite dans la partie 2. Chaque analyse est répétée deux fois dans des conditions de répétabilité sur cinq jours différents.

Le rendement peut également être évalué à la limite de quantification de 5 µg/L soit 0,25 mg/kg de chrome hexavalent. Ce paramètre est estimé à partir des valeurs expérimentales utilisées dans le paragraphe en 3.1.3.

Résultats

L'ensemble des données expérimentales des essais aux teneurs 5 µg/L (0,25 mg/kg), 50µg/L (2,5 mg/kg) et 1000 µg/L (50 mg/kg) de chrome hexavalent est respectivement présenté dans les tableaux 9, 10 et 11. Les rendements moyens pour chaque niveau de concentration sont synthétisés sur la figure 18.

| Date des séries | Teneur ajoutée (µg/L) | Teneur retrouvée (µg/L) |      | Rendement (%) |      | Moyenne (%) |
|-----------------|-----------------------|-------------------------|------|---------------|------|-------------|
| 15/05/2016      | 5                     | 4,72                    | 4,73 | 94,4          | 94,7 | 94,5        |
| 18/05/2016      | 5                     | 4,60                    | 4,43 | 91,9          | 88,7 | 90,3        |
| 19/05/2016      | 5                     | 5,12                    | 4,75 | 102,3         | 95,0 | 98,7        |
| 20/05/2016      | 5                     | 4,23                    | 4,62 | 84,6          | 92,4 | 88,5        |
| 22/05/2016      | 5                     | 4,58                    | 4,62 | 91,6          | 92,3 | 92,0        |
|                 |                       |                         |      |               |      | <b>92,8</b> |

Tableau 9 : Résultats des dopages réalisés à la limite de quantification présumée à 5 µg/L soit 0,25 mg/kg de chrome hexavalent et estimation des rendements

| Date des séries | Teneur ajoutée (µg/L) | Teneur retrouvée (µg/L) |       | Rendement (%) |      | Moyenne (%) |
|-----------------|-----------------------|-------------------------|-------|---------------|------|-------------|
| 15/05/2016      | 50                    | 46,07                   | 46,60 | 92,1          | 93,2 | 92,7        |
| 18/05/2016      | 50                    | 44,15                   | 44,89 | 88,3          | 89,8 | 89,0        |
| 19/05/2016      | 50                    | 48,17                   | 47,99 | 96,3          | 96,0 | 96,2        |
| 20/05/2016      | 50                    | 46,96                   | 47,20 | 93,9          | 94,4 | 94,2        |
| 22/05/2016      | 50                    | 46,34                   | 45,63 | 92,7          | 91,3 | 92,0        |
|                 |                       |                         |       |               |      | <b>92,8</b> |

Tableau 10 : Résultats des dopages réalisés à 50 µg/L soit 2,5 mg/kg de chrome hexavalent et estimation des rendements

| Date des séries | Teneur ajoutée (µg/L) | Teneur retrouvée (µg/L) |        | Rendement (%) |      | Moyenne (%) |
|-----------------|-----------------------|-------------------------|--------|---------------|------|-------------|
| 15/05/2016      | 1000                  | 978,66                  | 981,95 | 97,9          | 98,2 | 98,0        |
| 18/05/2016      | 1000                  | 931,06                  | 931,44 | 93,1          | 93,1 | 93,1        |
| 19/05/2016      | 1000                  | 983,48                  | 987,95 | 98,3          | 98,8 | 98,6        |
| 20/05/2016      | 1000                  | 957,13                  | 953,98 | 95,7          | 95,4 | 95,6        |
| 22/05/2016      | 1000                  | 945,92                  | 946,35 | 94,6          | 94,6 | 94,6        |
|                 |                       |                         |        |               |      | <b>96,0</b> |

Tableau 11 : Résultats des dopages réalisés à 1000 µg/L soit 50 mg/kg de chrome hexavalent et estimation des rendements

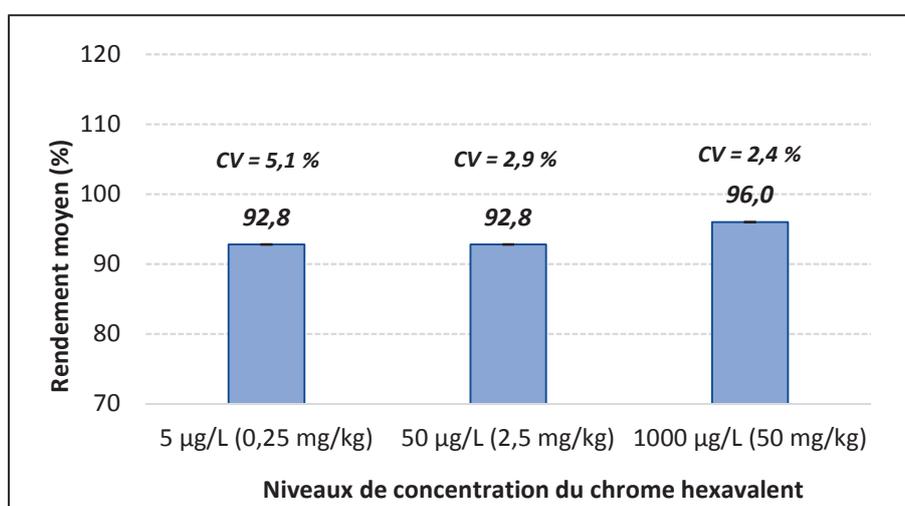


Figure 18 : Détermination du rendement moyen (%) sur les trois niveaux de concentration

La figure 18 montre que les rendements moyens sont compris entre 70% et 120% pour les trois niveaux de concentrations étudiés. Aucune correction de rendement ne sera donc appliquée dans l'expression du résultat.

### 3.1.5 Etude de l'exactitude

#### Définition et stratégie

Dans une dernière étude, la norme NF T90-210 (plan D) s'intéresse à l'exactitude de la méthode d'analyse. Pour cela, cette étude évalue l'exactitude et la justesse de la méthode à deux niveaux de concentration 50 µg/L (2,5 mg/kg) et 1000 µg/L (50 mg/kg) compris dans la plage de linéarité.

Les données expérimentales utilisées pour cette étude sont issues de l'étude des rendements (plan C).

L'exactitude de la méthode définit la dispersion entre les valeurs expérimentales dans l'échantillon dopé et la concentration théorique du dopage de l'échantillon. La méthode est exacte si les deux inégalités suivantes sont vérifiées (inégalités similaires à la limite de quantification présumée en paragraphe 3.1.3).

$$Z_{Réf} - 2 S_{Réf} > Réf - EMA \times Réf$$

$$Z_{Réf} + 2 S_{Réf} < Réf + EMA \times Réf$$

Avec :

- $Z_{Réf}$  la concentration moyenne des valeurs expérimentales
- Réf la concentration du dopage de l'échantillon (2,5 mg/kg et 50 mg/kg)
- $S_{Réf}$  l'écart-type de fidélité intermédiaire des séries
- EMA l'écart maximal acceptable pour le dopage (40% et 20%)

Pour ce test, les écarts maximaux acceptables (EMA) sont fixés par l'expérimentateur à  $\pm 40\%$  pour le niveau à 2,5 mg/kg et à  $\pm 20\%$  pour le niveau à 50 mg/kg.

La justesse caractérise l'accord entre la moyenne d'un grand nombre de valeurs obtenues et la valeur attendue. Ce biais est acceptable si l'écart normalisé (ENL) calculé est inférieur ou égal à 2 selon la relation suivante :

$$ENL = \frac{|Z_{Réf} - Réf|}{\sqrt{\frac{S_{Réf}^2}{n} + U_{Réf}^2}} \leq 2$$

Avec :

- $Z_{Réf}$  la concentration moyenne des valeurs expérimentales
- Réf la concentration du dopage de l'échantillon (2,5 mg/kg et 50 mg/kg)
- $S_{Réf}$  l'écart-type de fidélité intermédiaire des séries
- n le nombre de séries
- $U_{Réf}$  la valeur de l'incertitude sur la solution de dopage

Résultats

A partir des valeurs expérimentales de l'étude des rendements, l'étude statistique est réalisée sur les deux niveaux de concentration (2,5 mg/kg et 50 mg/kg) en tableau 12.

| Niveau de concentration ( $\mu\text{g/L}$ )             | 50 $\mu\text{g/L}$ | 1000 $\mu\text{g/L}$ |
|---|--------------------|----------------------|
| Niveau de concentration (mg/kg)                         | 2,5 mg/kg          | 50 mg/kg             |
| EMA fixé(%)   | 40%                | 20%                  |
| U (%)   | 5%                 | 5%                   |
| Nombre de séries  | 5                  | 5                    |
| $Z_{\text{Réf}}$ : moyenne générale ( $\mu\text{g/L}$ ) | 46,4               | 959,8                |
| $S_{\text{Réf}}$ : écart-type de fidélité intermédiaire | 1,35               | 23,0                 |
| CV de fidélité intermédiaire (%)                        | 2,9 %              | 2,4 %                |
| Réf + EMA x Réf   | 70,0               | 1100,0               |
| $Z_{\text{Réf}} + 2 \times S_{\text{Réf}}$              | 49,1               | 1005,8               |
| $Z_{\text{Réf}} - 2 \times S_{\text{Réf}}$              | 42,7               | 913,7                |
| Réf - EMA x Réf   | 30,0               | 900,0                |
| <b>Exactitude de la méthode</b>                         | <b>VERIFIEE</b>    | <b>VERIFIEE</b>      |
| Ecart normalisé ENL                                     | 1,40               | 0,79                 |
| Critère   | 2                  | 2                    |
| <b>Justesse de la méthode</b>                           | <b>VERIFIEE</b>    | <b>VERIFIEE</b>      |

Tableau 12 : Interprétation des paramètres d'exactitude de la méthode d'analyse pour chaque niveau de concentration

Le tableau 12 montre que les deux inégalités sont vérifiées et que l'écart normalisé est acceptable pour chaque niveau de concentration étudié. L'exactitude et la justesse de la méthode d'analyse sont satisfaisantes.

### 3.1.6 Incertitudes

#### Définition et stratégie

A partir des résultats obtenus dans ce protocole de validation, l'incertitude élargie de la méthode est calculée à partir des incertitudes liées à l'étalonnage, à l'exactitude, au rendement et au matériel utilisé pour le dopage. L'objectif est d'estimer l'incertitude de mesure associée au résultat d'analyse pour

chaque niveau de concentration testé. Cette estimation est basée sur la norme NF ISO 11352 suivant la formule suivante :

$$U = k \times \sqrt{(U_{RW})^2 + (U_b)^2}$$

*Incertitude composée (S)*

Avec :

- U l'estimation de l'incertitude élargie de mesure
- k le facteur d'élargissement défini à 2
- $U_{RW}$  l'estimation des erreurs aléatoires liées à la reproductibilité du laboratoire
- $U_b$  l'estimation des erreurs systématiques liées au biais du laboratoire

### Résultats

L'estimation des erreurs aléatoires liées à la reproductibilité du laboratoire ( $U_{RW}$ ) correspond à la racine carrée de la moyenne des variances déterminées à l'aide des valeurs expérimentales de l'étude de la limite de quantification (plan B) et de l'étude des rendements (plan C). Un exemple de calcul est proposé pour la limite de quantification dans le tableau 13.

| Date des séries | Teneur ajouté (mg/kg) | Teneur retrouvée (mg/kg) |      | Moyenne (mg/kg) | Variance $s^2$                     |
|-----------------|-----------------------|--------------------------|------|-----------------|------------------------------------|
| 15/05/2016      | 5                     | 4,72                     | 4,73 | 4,73            | 0,000                              |
| 18/05/2016      | 5                     | 4,60                     | 4,43 | 4,51            | 0,013                              |
| 19/05/2016      | 5                     | 5,12                     | 4,75 | 4,93            | 0,067                              |
| 20/05/2016      | 5                     | 4,23                     | 4,62 | 4,42            | 0,076                              |
| 22/05/2016      | 5                     | 4,58                     | 4,62 | 4,60            | 0,001                              |
|                 |                       |                          |      |                 | <b><math>U_{RW} = 0,177</math></b> |

Tableau 13 : Estimation des erreurs aléatoires liées à la reproductibilité du laboratoire ( $U_{RW}$ ) pour la limite de quantification présumée à 5  $\mu\text{g/L}$  soit 0,25 mg/kg de chrome hexavalent

L'estimation des erreurs systématiques liées au biais du laboratoire ( $U_b$ ) se décompose en plusieurs composantes. Cette estimation regroupe les incertitudes liées à l'étalonnage, au matériel de dopage utilisé et au biais du rendement.

L'incertitude  $U_b$  de l'étalonnage correspond à l'écart-type des biais absolus entre chaque concentration retrouvée et chaque concentration théorique déterminés dans le tableau 5 de l'étude de la fonction

d'étalonnage (plan A) du paragraphe 3.1.1. Les valeurs expérimentales de ce tableau sont reprises pour calculer l'écart-type de chaque biais dans le tableau 14.

| Date des séries         | 5 µg/L      | 10 µg/L     | 50 µg/L     | 250 µg/L    | 1000 µg/L   |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 15/05/2016              | -0,10       | -0,11       | 0,33        | 0,50        | -0,14       |
| 18/05/2016              | -0,03       | 0,23        | 0,84        | 4,30        | -1,12       |
| 19/05/2016              | -0,15       | -0,04       | -0,02       | 3,32        | -0,83       |
| 20/05/2016              | -0,03       | -0,02       | 0,45        | 3,49        | -0,89       |
| 22/05/2016              | -0,01       | -0,08       | -0,27       | 0,46        | -0,10       |
| <b>Ecart-type biais</b> | <b>0,05</b> | <b>0,14</b> | <b>0,43</b> | <b>1,81</b> | <b>0,47</b> |

Tableau 14 : Estimation des erreurs systématiques liées au biais du laboratoire ( $U_b$ ) pour l'étude de la fonction d'étalonnage

L'incertitude  $U_b$  liée au matériel de dopage prend en compte toutes les incertitudes de la préparation de solution de dopage (solution mère de chrome hexavalent, fiole jaugée, pipette...). Enfin, l'incertitude de rendement est déterminée à l'aide des données expérimentales mesurées dans le paragraphe 3.1.4. La totalité des calculs est présentée en annexe 1.

Les valeurs d'incertitudes sont résumées dans le tableau 15. L'incertitude composée ( $S$ ) est ensuite déterminée en réalisant la racine carrée de la somme aux carrés de chaque incertitude  $U_{RW}$  et  $U_b$ . Enfin, l'incertitude élargie ( $U$ ) est donnée en supposant une distribution normale et en multipliant par un facteur d'élargissement de 2 l'incertitude composée relative (pour un intervalle de confiance de 95%). L'incertitude élargie est arrondie au 5 supérieur.

| Niveau de concentration (µg/L)                | 5 µg/L     | 50 µg/L    | 1000 µg/L  |
|---|------------|------------|------------|
| Niveau de concentration (mg/kg)               | 0,25 mg/kg | 2,5 mg/kg  | 50 mg/kg   |
| <b><math>U_{RW}</math> : reproductibilité</b> | 0,18       | 0,38       | 2,03       |
| <b><math>U_b</math> : étalonnage</b>          | 0,05       | 0,43       | 0,47       |
| <b><math>U_b</math> : matériel du dopage</b>  | 0,11       | 0,94       | 18,89      |
| <b><math>U_b</math> : biais du rendement</b>  | 0,21       | 1,19       | 19,59      |
| <b>S : incertitude composée</b>               | 0,30       | 1,62       | 27,27      |
| <b>Cv : incertitude composée relative (%)</b> | 6,1%       | 3,2%       | 2,7%       |
| <b>U : incertitude élargie = 2 Cv (%)</b>     | <b>15%</b> | <b>10%</b> | <b>10%</b> |

Tableau 15 : Résumé des incertitudes et détermination des incertitudes élargies pour les trois niveaux concentration étudiés

En résumé, les performances de la méthode d'analyse du chrome hexavalent par chromatographie ionique sont vérifiées au travers des études de l'étalonnage, de la limite de quantification, du rendement et de l'exactitude de la méthode d'analyse. La méthode est acceptable pour toutes les performances attendues dans le domaine de concentration [5µg/L ; 1000 µg/L] soit [0,25 mg/kg ; 50 mg/kg] en considérant 2 grammes de cuir extrait dans 100 mL de tampon d'extraction. Les incertitudes de mesure sont estimées à 15% pour la limite de quantification à 0,25 mg/kg et à 10% pour les niveaux de concentration à 2,5 et 50 mg/kg de chrome hexavalent.

### 3.2 Essai inter-laboratoire

Pour compléter l'évaluation statistique de la méthode chromatographique et garantir la qualité des résultats de ce projet de thèse, un essai inter-laboratoire européen a été organisé par le laboratoire du CTC en 2014.

L'essai inter-laboratoire a été réalisé entre quinze laboratoires européens. Un échantillon de cuir bovin a été analysé en double par chaque laboratoire à l'aide de leur propre méthode d'analyse. Onze laboratoires utilisent la méthode colorimétrique actuelle selon la norme EN ISO 17075:2007 (appelée C) et quatre laboratoires proposent l'utilisation de la chromatographie ionique (appelée CI-DPC pour chromatographie ionique avec dérivation post-colonne et CI-DD pour chromatographie ionique avec détection directe). La méthode d'analyse par chromatographie ionique décrite dans ce papier correspond au laboratoire n°15. Afin d'homogénéiser l'échantillon, le cuir a été prédécoupé en morceaux de 3-5 millimètres et mélangé avant d'être expédié aux laboratoires participants (environ 5 grammes de cuir pour chaque laboratoire).

La performance individuelle de chaque laboratoire est évaluée sur la précision de ses résultats en déterminant le Z-score. Le Z-score est calculé selon la relation suivante:

$$Z_{score} = \frac{x - \mu}{\sigma} \leq 2$$

Avec :

- **x** : la concentration mesurée dans l'échantillon pour chaque laboratoire (moyenne de deux répétitions)
- **μ** : la concentration moyenne de tous les laboratoires
- **σ** : l'écart-type associé de tous les laboratoires

Le Z-score est considéré comme satisfaisant lorsque sa valeur absolue est inférieure ou égale à 2.

Les résultats de chaque laboratoire sont résumés dans le tableau 16. La concentration moyenne ( $\mu$ ) entre tous les laboratoires est de 3,4 mg/kg et l'écart-type ( $\sigma$ ) est de 1,1 mg/kg de chrome hexavalent. Les Z-score, inférieurs à 2, sont satisfaisants pour tous les laboratoires participants. La méthode d'analyse du laboratoire n°15 affiche une concentration moyenne de 4,0 mg/kg de chrome hexavalent et un Z-score de 0,6. Cet essai inter-laboratoire consolide les prochains résultats de ce projet de thèse et démontre que les résultats sont équivalents entre tous les laboratoires quelle que soit la méthode utilisée.

| Laboratoire  | Méthode d'analyse utilisée | Chrome hexavalent (mg/kg) | Z-score |
|--|----------------------------|---------------------------|---------|
| 1  | C                          | 3,9                       | 0,5     |
| 2  | CI DD                      | 2,1                       | -1,2    |
| 3  | CI DPC                     | 2,6                       | -0,8    |
| 4  | C                          | 3,6                       | 0,2     |
| 5  | C                          | 3,7                       | 0,3     |
| 6  | C                          | 3,4                       | 0,1     |
| 7  | C                          | 4,5                       | 1,0     |
| 8  | C                          | 3,9                       | 0,4     |
| 9  | C                          | 3,9                       | 0,4     |
| 10   | C                          | 4,8                       | 1,3     |
| 11   | C                          | 5,3                       | 1,7     |
| 12   | C                          | 1,8                       | -1,5    |
| 13   | CI DD                      | 1,6                       | -1,7    |
| 14   | C                          | 3,2                       | -0,2    |
| 15   | CI DPC                     | 4,0                       | 0,6     |
| <b>Concentration moyenne = 3,4 mg/kg ; Ecart-type = 1,1 mg/kg de chrome hexavalent</b> |                            |                           |         |

Tableau 16 : Résultats de l'essai inter-laboratoire réalisé en 2014 entre 15 laboratoires européens

### 3.3 Influence de l'échantillonnage des échantillons de cuir

Dans la norme EN ISO 17075:2007 [41], les échantillons de cuir sont préparés selon la norme ISO 4044:2008 [47] qui recommande l'analyse sur cuir broyé.

L'étape de préparation par broyage nécessite d'introduire deux ou trois fois la quantité de cuir brut pour obtenir 2 grammes de cuir broyé. Dans certains cas notamment pour les chaussures en cuir, la quantité de cuir disponible est parfois très limitée et le broyage n'est pas possible.

Le broyage est également évité pour les cuirs qui contiennent de la colle, la présence de colle limitant les effets du broyage (création d'agglomérats grossiers de cuir, morceaux collés aux couteaux...).

Dans ces deux exemples, le cuir est donc préférentiellement coupé pour la détermination du chrome hexavalent.

Afin de mettre en évidence l'effet de la préparation de l'échantillon, la prochaine étude propose de comparer l'influence du «broyage» et du «découpage » sur douze cuirs choisis au hasard dans un grand nombre de cuirs tannés au chrome. Pour cette expérience, 2 grammes de cuir broyé et 2 grammes de cuir découpé (en morceaux de 3-5 mm) de chaque cuir ont été extraits simultanément avant d'être analysés. Les résultats sont résumés graphiquement sur la figure 19. Cette étude montre que, sur un même cuir, la quantité de chrome hexavalent mesurée dans l'échantillon broyé est toujours significativement plus élevée (d'un facteur de 1,2 à 1,8) que celle obtenue avec l'échantillon finement coupé. Le rendement d'extraction du chrome hexavalent plus élevé peut être attribué à la plus grande surface de contact de l'échantillon lors de l'extraction sur le cuir broyé.

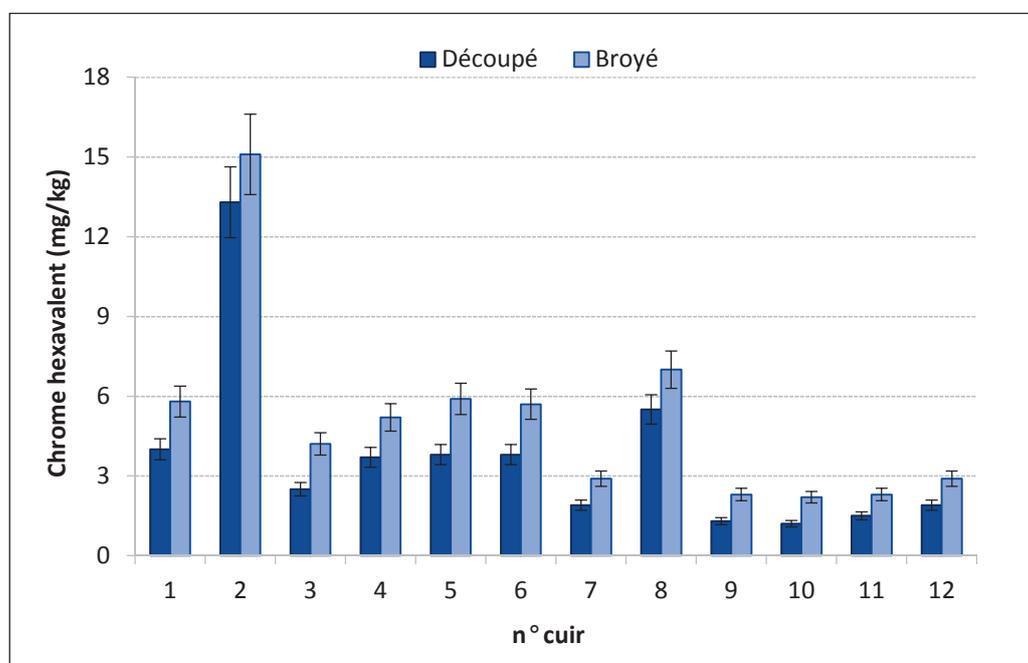


Figure 19 : Influence de la préparation broyage/découpage des cuirs sur la quantité de chrome hexavalent extraite

Pour vérifier l'influence de la surface de contact sur le rendement d'extraction et évaluer la nécessité de broyer ou non l'échantillon, des expériences complémentaires ont été réalisées. Pour cela, un échantillon de cuir (appelé cuir 13) a été divisé en quatre portions qui ont été broyées ou découpées en morceaux de différentes tailles allant de 2-3 mm, de 3-5 mm à 6-7 mm de côté. Les teneurs en chrome hexavalent de ces échantillons ont été déterminées et sont exposées dans le tableau 17. Les résultats confirment que la teneur en chrome hexavalent est plus élevée lorsque la taille des morceaux découpés diminue et tend vers la valeur obtenue pour l'échantillon broyé. Il apparaît donc que la teneur en chrome hexavalent est sous-estimée sur les cuirs découpés, et ce d'autant plus qu'ils sont découpés grossièrement.

Cette étude souligne que la taille des pièces de cuir joue un rôle critique lors de l'extraction du chrome hexavalent. Par conséquent, l'étape de préparation de l'échantillon doit être contrôlée et prise en compte lors de l'analyse.

|         | Broyé      | Découpé<br>2-3 mm | Découpé<br>3-5 mm | Découpé<br>6-7 mm |
|---------|------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Cuir 13 | 14,5 ± 1,5 | 11,7 ± 1,2        | 7,3 ± 0,7         | 7,2 ± 0,7         |

Tableau 17 : Influence de la taille des pièces de cuir sur la quantité de chrome hexavalent (mg/kg)

## 4 Conclusions

Il a été démontré que la chromatographie ionique avec dérivation post-colonne peut être mise en œuvre directement sur des extraits bruts (sans prétraitement) si une colonne de protection est insérée en ligne avant la colonne analytique. La pré-colonne IonPac NG1 (PS-DVB) fonctionnant en phase inverse permet d'éliminer les colorants co-extraits de l'échantillon et ainsi d'éviter l'empoisonnement de la colonne analytique et la dégradation de ses performances. L'efficacité de cette pré-colonne reste totale pendant plus de 150 analyses successives d'extraits chargés en colorant. La combinaison des étapes de purification, de séparation et de dérivation offre un certain nombre d'avantages en termes de sélectivité et de fiabilité pour la détermination du chrome hexavalent dans les cuirs en moins de 10 minutes avec une manipulation humaine minimale. Les performances de la méthode d'analyse par chromatographie ionique ont été validées avec succès selon la norme française NF T90-210, puis complétées par un essai inter-laboratoire européen. Cette méthode propose une nouvelle limite de quantification à 0,25 mg/kg de chrome hexavalent dans le cuir (plus de dix fois inférieure à la limite de quantification actuelle de 3 mg/kg).

Au vu de ces multiples avantages, la détermination du chrome hexavalent peut être effectuée avec la plus grande confiance pour tous les types de cuir et quelle que soit sa couleur.

Avec le soutien du CTC, l'utilisation de la chromatographie ionique vient très récemment d'être approuvée par l'Union Européenne et devient la méthode de référence pour la détermination de la teneur en chrome hexavalent dans le cuir selon la nouvelle norme EN ISO 17075-2:2017 [48].

Enfin, cet article souligne également l'influence cruciale de la préparation de l'échantillon sur la teneur en chrome hexavalent. Plus l'état de division du cuir est élevé, plus la quantité de chrome hexavalent extraite est importante. Le découpage du cuir (au lieu du broyage) même en très petits morceaux conduit systématiquement à une sous-estimation de la teneur en chrome hexavalent. La récente norme EN ISO 17075-2:2017 impose le découpage du cuir à 3-5 mm de côté afin d'homogénéiser les pratiques et limiter les écarts entre les analyses.



**CHAPITRE 3**

**INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU**

**CUIR**



## **Chapitre 3 : Influence de la composition du cuir**

### **1 Influence de la structure de fibres**

La peau est un matériau non uniforme avec des régions de structures différentes, comme mentionné dans la partie 2.2 du chapitre 1. Pour rappel, une peau de bovin (surface moyenne de 2,5 m<sup>2</sup>) est divisée en trois zones : le croupon avec une épaisseur homogène et une structure de fibres de collagène dense, le collet et les flancs avec une épaisseur moins régulière et une structure plus lâche. Généralement, ces différences de structure sont moins marquées sur les peaux de plus petite surface telles que les peaux d'ovin et de caprin (surface moyenne de 1 m<sup>2</sup>). Pour les cuirs de reptile, la structure est également hétérogène entre les différentes régions de la peau.

Cette première partie propose d'étudier l'impact de la qualité des fibres de collagène sur la quantité de chrome hexavalent mesurée. La qualité des fibres de collagène étant dépendante de la zone de prélèvement, une répartition spatiale (cartographie) du chrome hexavalent est réalisée sur plusieurs espèces animales (bovin, ovin et reptile).

#### **1.1 Cartographie d'un cuir de bovin**

La première étude porte sur un cuir de bovin, et plus particulièrement sur un cuir de veau. La différence de structure des fibres de collagène au sein d'une même peau de veau colorée est observée sur une coupe transversale du cuir de veau à l'aide d'un microscope optique au grossissement x46 (figure 20). La photographie de gauche décrit la région du croupon composée d'une zone homogène de fibres denses et serrées. La zone blanche montre que le colorant n'a pas réussi à pénétrer dans toute l'épaisseur de cette structure compacte. La photographie de droite présente, quant à elle, une structure irrégulière avec des fibres plus grossières et plus lâches pour la région du collet (toute l'épaisseur a été pénétrée par le colorant).

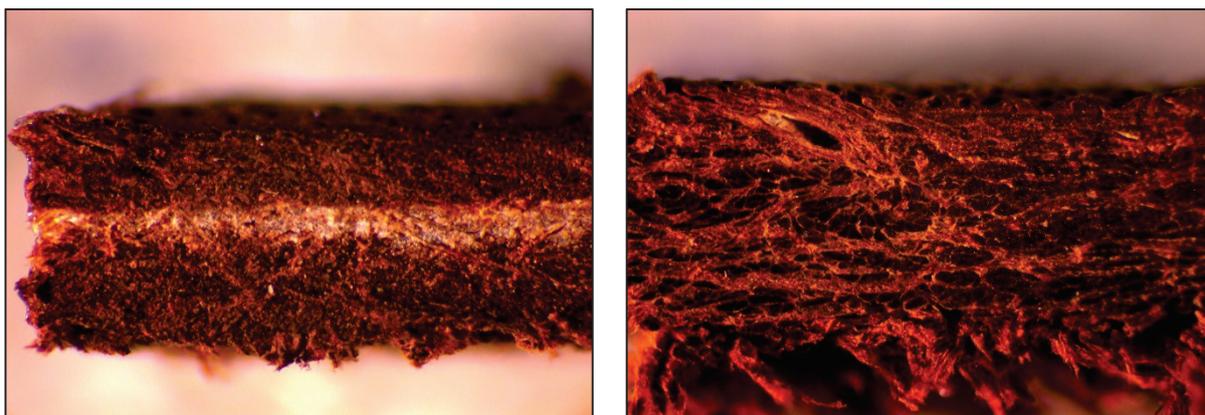


Figure 20 : Comparaison de la structure de fibres de collagène entre le croupon (photographie de gauche) et le collet (photographie de droite) au sein d'une même peau de veau observée au microscope optique au grossissement (x46).

Une étude préliminaire propose une cartographie d'une peau entière de veau choisie au hasard dans un grand nombre de cuirs tannés au chrome. 31 parcelles du cuir ont été échantillonnées sur l'ensemble de la peau comme illustré en figure 21. La teneur en chrome hexavalent est mesurée sur chaque prélèvement, selon la méthode d'analyse du chrome hexavalent par chromatographie ionique décrite précédemment dans le paragraphe 2 du chapitre 2. Les résultats de ces essais (exprimés en mg/kg) sont présentés sur chaque parcelle dans la figure 21.

D'après la figure 21, la teneur en chrome hexavalent est homogène sur l'ensemble de la peau avec une majorité des teneurs inférieures à la limite de quantification de 0,25 mg/kg. Néanmoins, le prélèvement dans le collet de la peau semble avoir libéré une plus grande quantité de chrome hexavalent avec une teneur à 3,9 mg/kg. Les prélèvements dans les flancs de la peau ne semblent pas être impactés.

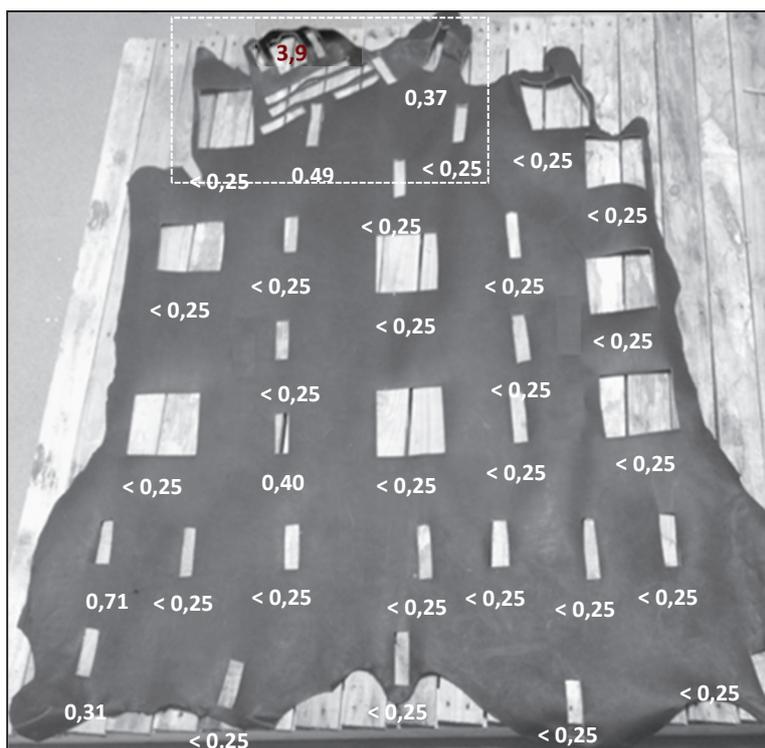


Figure 21 : Détermination de la teneur en chrome hexavalent (mg/kg) en fonction de la zone d'échantillonnage dans une même peau de veau

L'échantillonnage au niveau du collet est affiné autour de cette zone contaminée. Les résultats, détaillés sur la figure 22, montrent que la quantité de chrome hexavalent varie fortement d'un prélèvement à l'autre, indiquant que la contamination est localisée. Dans ce cas, cette variation est critique car le cuir n'est plus conforme à l'exigence réglementaire fixée à 3 mg/kg.

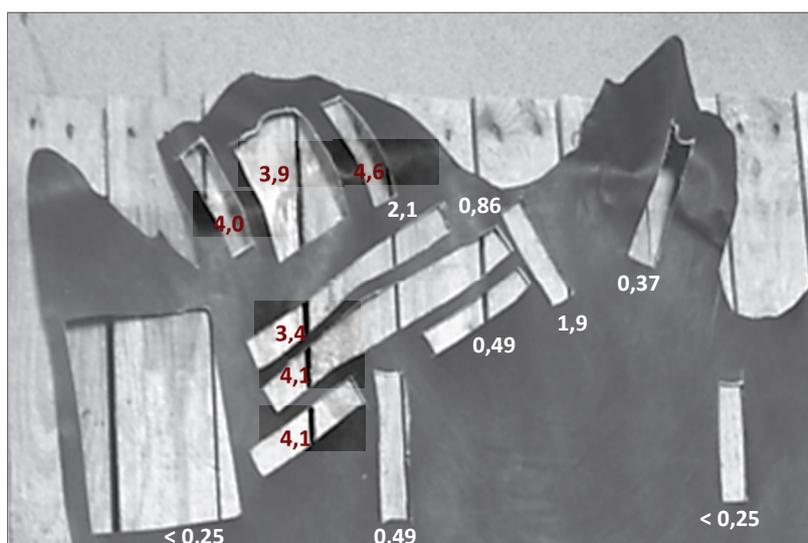


Figure 22 : Détermination de la teneur en chrome hexavalent (mg/kg) en fonction de l'échantillonnage dans la région du collet d'une même peau de veau

Ainsi, cette première étude démontre que la teneur en chrome hexavalent est homogène sur l'ensemble de la peau à l'exception de la région du collet qui semble être plus sensible à la formation de chrome hexavalent.

Afin de confirmer ou non cette tendance, l'étude est complétée par l'analyse de 80 cuirs de bovin choisis aléatoirement chez un fabricant français de chaussures. Cette expérience propose de prélever simultanément sur chacune des peaux, un morceau de cuir dans la zone du croupon et un morceau de cuir dans la zone du collet. Les 160 déterminations du chrome hexavalent sont détaillées en annexe 2. Sur ces 80 cuirs analysés, 70 cuirs (soit 90 % des cuirs) n'ont pas présenté de différence significative entre les deux zones d'échantillonnage et sont conformes à la réglementation. Les résultats des cuirs restants sont illustrés sous forme d'histogrammes en figure 23. Les 10 cuirs sont tous « positifs » (contiennent plus de 3 mg/kg de chrome hexavalent) sur la région du collet alors que seulement les 4 premiers cuirs le sont également sur la région du croupon. Autrement dit, sur 80 cuirs testés, 12 % des cuirs sont non conformes au chrome hexavalent dans le collet contre seulement 5 % dans le croupon.

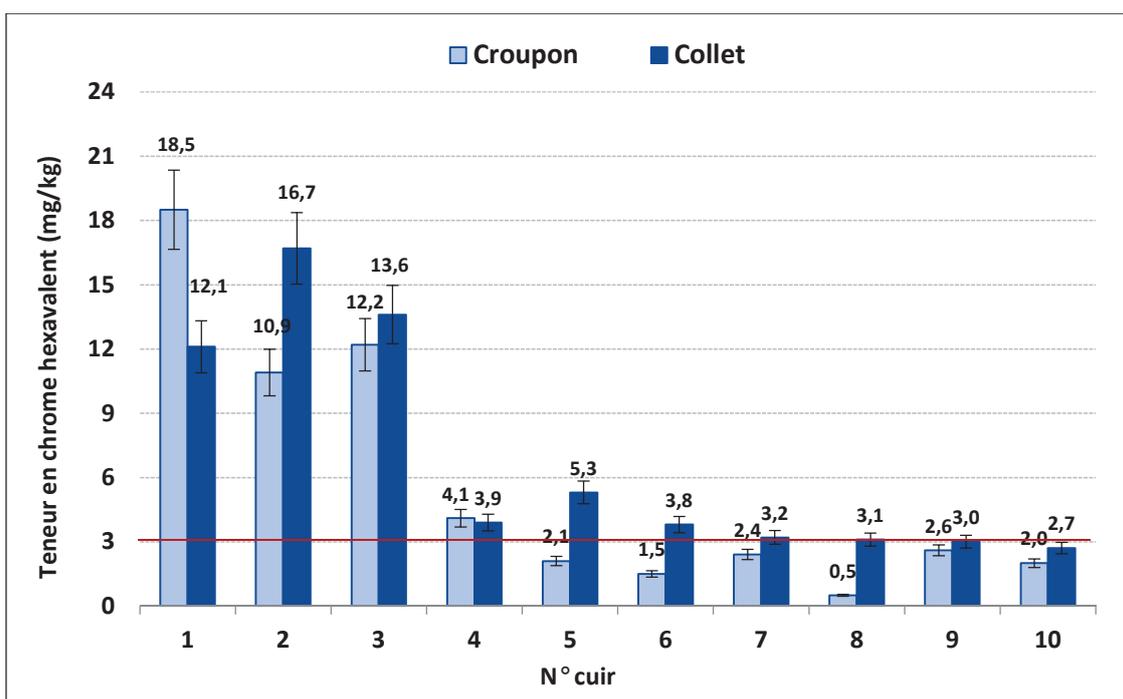


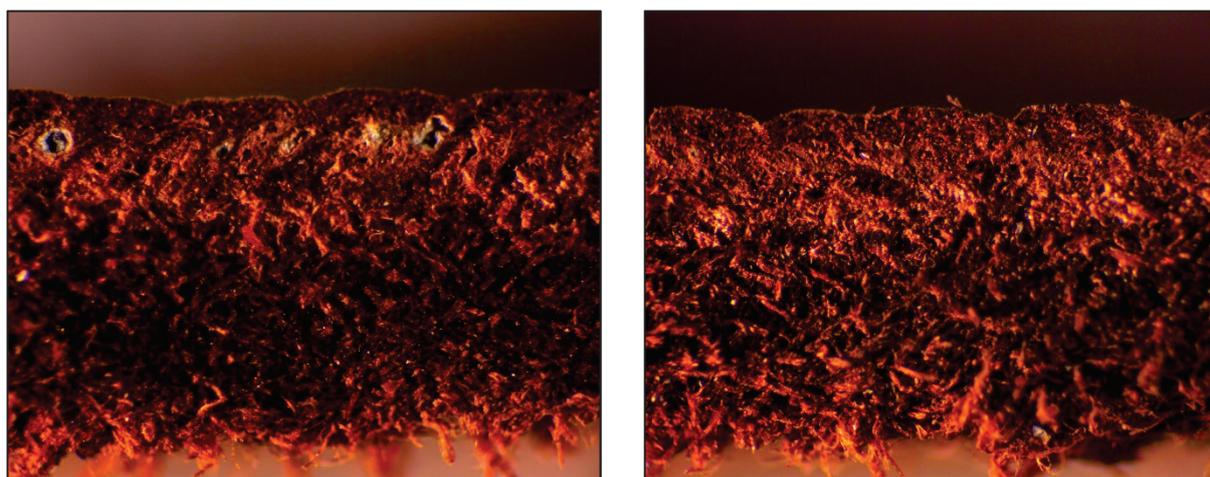
Figure 23 : Détermination de la teneur en chrome hexavalent (mg/kg) en fonction de la zone d'échantillonnage (croupon et collet) dans 10 cuirs de bovin

Ces tests d'échantillonnage confirment que la région du collet est plus sensible à la formation de chrome hexavalent par rapport au reste de la peau de bovin. En suivant cette approche, la structure des fibres moins denses et moins serrées dans cette région de la peau est mise en cause selon deux

hypothèses. La première piste concerne les échanges entre le cuir et les paramètres extérieurs (oxygène, lumière...), qui peuvent être facilités par les fibres plus lâches du collet. Ces échanges pourraient favoriser l'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent. La seconde hypothèse concerne l'étape d'extraction lors de l'analyse du chrome hexavalent. Cette extraction peut être favorisée par une meilleure pénétration du tampon phosphate dans le cuir, se traduisant alors par un taux de chrome hexavalent extrait plus élevé dans le collet.

## 1.2 Cartographie d'un cuir d'ovin

Comme décrit précédemment (partie 2.2 chapitre 1), les différences de structure de fibres sont moins marquées sur les peaux de plus petite surface (ovin, caprin...). Cette structure plus homogène entre le centre (croupon) et le collet est visuellement démontrée sur une coupe transversale d'un cuir de mouton en figure 24.



*Figure 24 : Comparaison de la structure de fibres de collagène entre le centre (photographie de gauche) et le collet (photographie de droite) dans une même peau de mouton observée au microscope optique au grossissement (x46).*

Dans la même manière que précédemment, 17 prélèvements sur la peau de mouton ont été réalisés suivant la figure 25. Tous les résultats sont inférieurs à 0,25 mg/kg de chrome hexavalent. La teneur en chrome hexavalent semble donc plus uniforme sur le cuir de mouton, ce qui conforte l'homogénéité de structure au sein d'une même peau de mouton.

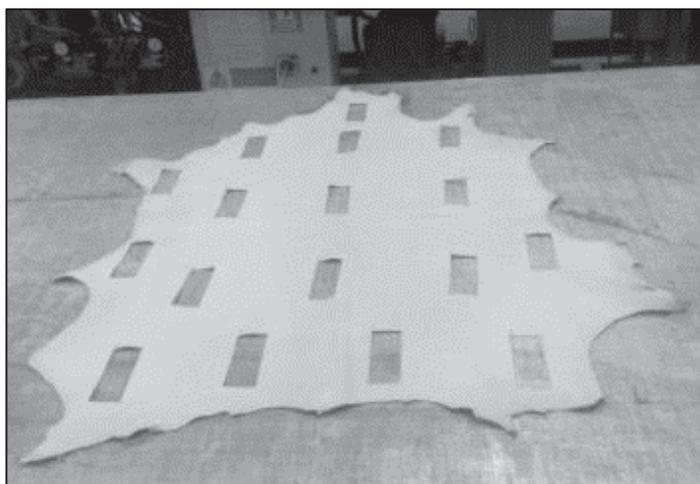


Figure 25 : Echantillonnage sur une même peau de mouton

### 1.3 Cartographie d'un cuir de reptile

L'influence de la structure de fibres des peaux de reptile, connue pour son hétérogénéité, est également étudiée dans la suite de ce travail (partie 2 chapitre 1). Une cartographie a été réalisée sur un cuir de crocodile. Les photographies en figure 26 démontrent bien cette irrégularité. A gauche, la région ventrale dessine une structure régulière et dense alors qu'à droite, la photographie de la tête du crocodile décrit une structure beaucoup moins linéaire et plus grossière.

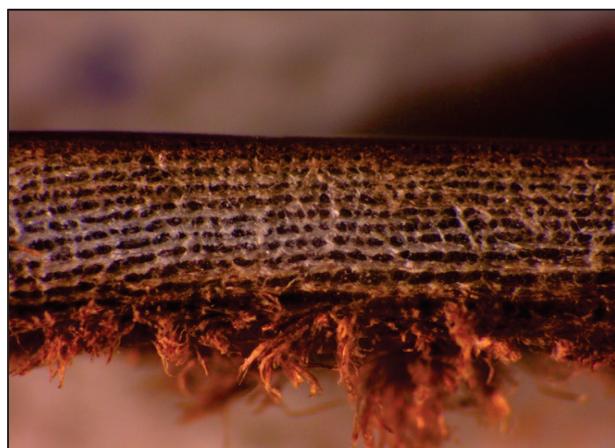


Figure 26 : Comparaison de la structure de fibres de collagène entre le ventre (photographie de gauche) et la tête (photographie de droite) dans une même peau de crocodile observée au microscope optique au grossissement (x46).

20 échantillons sont prélevés sur l'ensemble de la peau de crocodile selon la cartographie en figure 27. Les résultats sont directement reportés sur le cuir de crocodile. Les teneurs en chrome hexavalent sur la partie ventrale et la queue de l'animal respectent le seuil de restriction alors que la tête et les quatre

pattes affichent des teneurs supérieures à 3 mg/kg. Les extrémités du cuir de crocodile sont donc plus sensibles à la formation de chrome hexavalent.

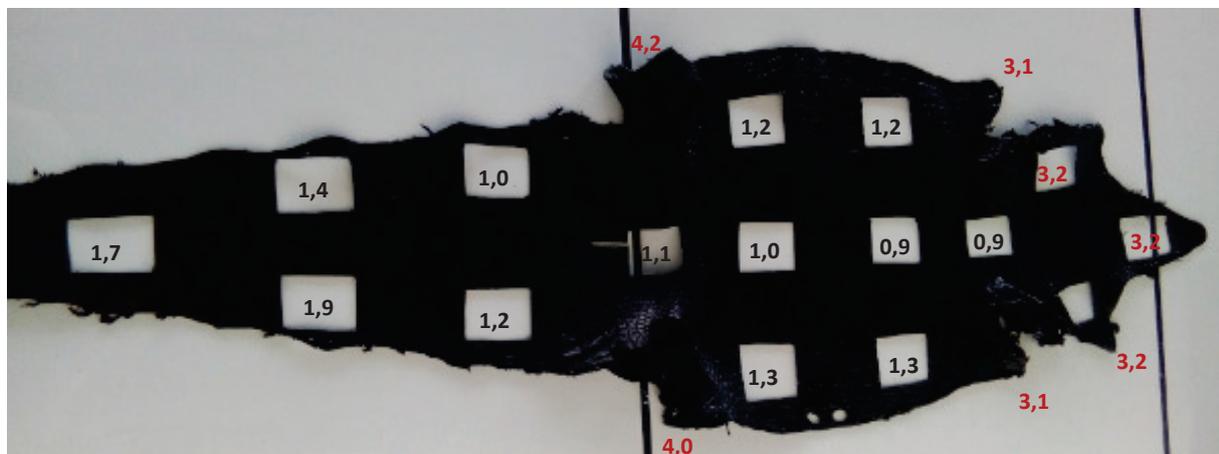


Figure 27 : Détermination de la teneur en chrome hexavalent (mg/kg) en fonction de la zone d'échantillonnage dans une même peau de crocodile

Remarque: l'échantillonnage dans une peau est contrôlé par la norme NF EN ISO 2418:2002 pour les analyses du cuir. Cette norme décrit l'emplacement de la zone de prélèvement à l'intérieur d'une même peau en fonction de la segmentation d'une peau. Ainsi, différentes zones d'échantillonnage sont préconisées selon la région de la peau disponible (peau entière, coupon, collet ou flancs). Cependant, dans la majorité des cas, il n'est pas possible de procéder à l'échantillonnage selon la NF EN ISO 2418:2002. Par exemple, cette étape d'échantillonnage ne peut être contrôlée sur les cuirs provenant de produits finis tels que les chaussures, les sacs à main ou les vêtements.

## 2 Corrélation entre la composition du cuir et la formation de chrome hexavalent

Cette seconde partie propose de s'intéresser à la composition chimique du cuir en étudiant la quantité de matière grasse (indice d'iode), la valeur de pH, la quantité de chrome total et la quantité de chrome extractible mesurées dans le cuir. L'objectif de ce travail est de détecter une corrélation, si elle existe, entre ces paramètres et la formation du chrome hexavalent (par oxydation du chrome trivalent).

### 2.1 La matière grasse et l'indice d'iode du cuir

La matière grasse dans le cuir peut être naturellement présente dans la peau ou être volontairement introduite pendant l'étape de nourriture dans le processus de fabrication. En effet, le derme de la peau est constitué de graisses avec des pourcentages variant de 2 à 8% selon l'animal, l'âge, le sexe, la

nourriture et la région cutanée (partie 3.2 chapitre 1). De plus, l'apport d'huile de nourriture dans le processus de fabrication, qui procure de la souplesse et de l'imperméabilité au cuir, peut varier de 1% à 30% selon le type de cuir souhaité. Par exemple, dans les chaussures, 1% de nourriture est généralement utilisée pour les cuirs à semelles et 30% pour les doublures.

De nombreux auteurs expliquent le phénomène d'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent [49-51]. Cette oxydation semble être liée à la réaction de la matière grasse naturellement présente dans la peau et/ou dans les huiles introduites lors du processus de fabrication [49]. Ainsi, il a pu être établi que l'oxygène réagit avec les doubles liaisons de ces graisses non saturées, donnant lieu à la formation de chaînes radicalaires et de peroxydes instables hautement réactifs. La formation de tels peroxydes, très oxydants, peut alors favoriser la transformation du chrome trivalent en chrome hexavalent. Ces réactions sont catalysées par la chaleur et le rayonnement UV. Le mécanisme est illustré en figure 28.

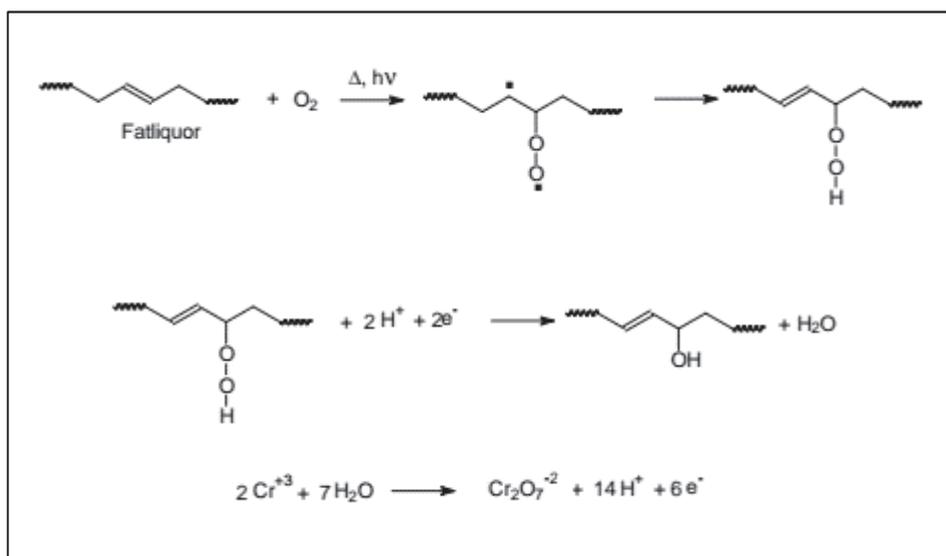


Figure 28 : Mécanisme d'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent par l'intermédiaire des matières grasses présentes dans le cuir [51]

La présence des doubles liaisons dans les matières grasses semble donc être, en partie, à l'origine de la réaction d'oxydation du chrome trivalent. Le degré d'insaturation de ces huiles est évalué par l'indice diode, qui correspond à la quantité de diiode ( $I_2$ ) capable de se fixer sur les doubles liaisons. Candar et al [49] proposent l'analyse d'un cuir traité avec deux huiles de poisson d'indices d'iode différents. Dans cet essai, la teneur en chrome hexavalent du cuir est de 18 mg/kg pour un indice d'iode de 140, contre une teneur supérieure à 30 mg/kg pour un indice d'iode de 160. Ainsi, la quantité de chrome hexavalent augmente avec l'indice d'iode et donc avec le nombre d'insaturations de l'huile utilisée.

D'autres recherches [52-54] démontrent également l'influence de la quantité de matières grasses insaturées sur la formation de chrome hexavalent.

La suite de cette étude s'intéresse à ces deux paramètres, en extrayant la matière grasse présente dans le cuir à l'aide de dichlorométhane par distillation au soxhlet conformément à la norme ISO 4048:2008 [55], et en déterminant l'indice d'iode de ces matières grasses selon la méthode de Wijs décrite dans la norme ISO 3961:1996 [56]. Les modes opératoires de ces deux méthodes sont détaillés en partie 2.5 et 2.6 du chapitre 5.

Remarque : l'effet des matières grasses insaturées sera également traité dans l'étude de l'influence des conditions de fabrication du cuir dans la partie 2 du chapitre 4.

## 2.2 Le pH du cuir

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'oxydoréduction sont possibles pour passer d'une forme à l'autre selon le diagramme potentiel pH décrit en figure 29 [13].

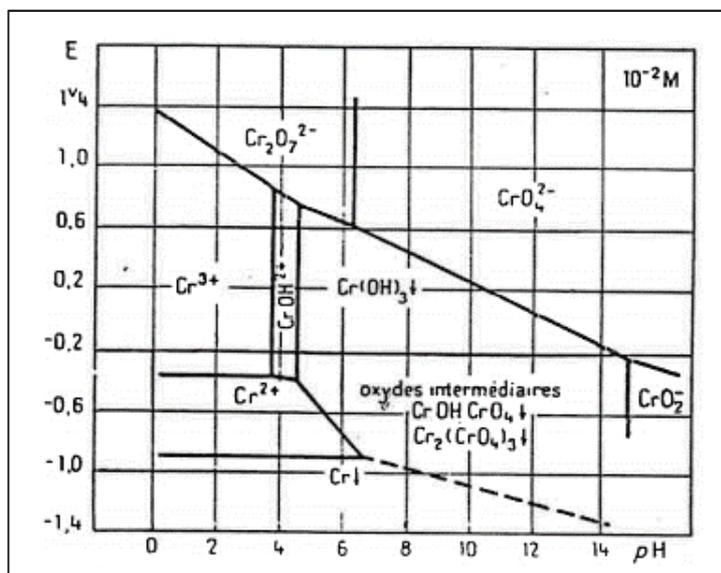
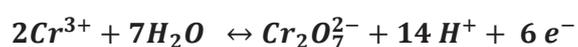


Figure 29 : Diagramme potentiel – pH [13]

Ainsi, la réaction d'oxydoréduction, au cours de laquelle la forme trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) est oxydée en forme hexavalente ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), peut être décrite par l'équation suivante :



Comme décrit dans le chapitre 1, le paramètre pH joue un rôle prépondérant et est contrôlé tout au long du processus de fabrication du cuir, et ce notamment à la fin des opérations de fabrication où le pH final du cuir est abaissé à un pH inférieur à 4 afin de fixer définitivement tous les agents chimiques (chrome, tanin, colorant, nourriture...) qui ont pénétré dans la peau. Cette dernière opération est souvent préconisée dans les recommandations de bonnes pratiques de fabrication afin de minimiser la formation de chrome hexavalent [58-61].

C'est dans cette logique que le pH intrinsèque du cuir est déterminé par lixiviation à l'eau selon la norme NF EN ISO 4045:2008 [62]. Les détails de la méthode d'analyse sont décrits en partie 2.4 du chapitre 5.

Remarque : l'effet du pH en fin de processus de fabrication sera également traité dans l'étude de l'influence des conditions de fabrication du cuir dans la partie 2 du chapitre 4.

### **2.3 Le chrome total et le chrome extractible du cuir**

La quantité totale de chrome présente dans un cuir est le chrome total, qui inclut la forme trivalente et la forme hexavalente. La suite de l'étude propose de vérifier si cette quantité totale de chrome contenue dans un cuir a un impact sur la formation de chrome hexavalent.

De plus, comme décrit précédemment dans le chapitre 1, Candar et al. [49] expliquent 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, ces auteurs mettent en évidence que la fraction du chrome trivalent non fixée sur les fibres de collagènes, appelée chrome extractible, pourrait favoriser la formation de chrome hexavalent dans le cuir.

Ainsi, cette dernière partie s'intéresse à l'influence du chrome total et du chrome extractible du cuir dans la formation de chrome hexavalent. La détermination du chrome total est réalisée par une méthode d'oxydation en milieu humide selon la norme EN ISO 5398-4:2007 [63], et la détermination du chrome extractible peut être évaluée par lixiviation du cuir à l'eau selon la norme NF G52-216 :1976 [64]. Le chrome (forme trivalente et hexavalente) est effectué par spectromètre d'émission optique avec une source d'excitation par plasma à couplage inductif (ICP-OES) selon la norme EN ISO 11885 :2007 [65].

## **2.4 Résultats bruts**

La matière grasse et son indice d'iode, la valeur du pH, le chrome total et le chrome extractible dans le cuir ont été déterminés sur le coupon et le collet des 10 cuirs de bovin testés dans la partie précédente (partie 1.1). Pour compléter cette étude, l'analyse de 4 cuirs sans présence de chrome hexavalent a été également ajoutée à cette expérience (prélèvements n°11 à n°14).

L'intégralité des résultats bruts est en annexe 3, seuls les résultats sur le coupon de chaque cuir sont présentés dans le tableau 18.

| Numéro prélèvement | Zone de prélèvement | Chrome hexavalent (mg/kg) | Chrome total (g/kg) | Chrome extractible (mg/kg) | pH  | Matières grasses (g/kg) | Indice d'iode (g <sub>12</sub> /kg) |
|--------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|----------------------------|-----|-------------------------|-------------------------------------|
| 1                  | Croupon             | 18,5 ± 1,9                | 27,2                | 23,8                       | 4,7 | 93,8                    | 23                                  |
| 2                  | Croupon             | 10,9 ± 1,1                | 25,6                | 27,2                       | 4,7 | 84,2                    | 18                                  |
| 3                  | Croupon             | 12,2 ± 1,2                | 24,6                | 24,4                       | 5,5 | 55,2                    | 12                                  |
| 4                  | Croupon             | 4,1 ± 0,4                 | 8,8                 | 296,8                      | 4,0 | 108,6                   | 61                                  |
| 5                  | Croupon             | 2,1 ± 0,2                 | 19,7                | 40,9                       | 3,8 | 184,8                   | 30                                  |
| 6                  | Croupon             | 1,5 ± 0,2                 | 20,6                | 20,0                       | 5,1 | 65,4                    | 23                                  |
| 7                  | Croupon             | 2,4 ± 0,2                 | 25,2                | 60,9                       | 3,8 | 79,4                    | 34                                  |
| 8                  | Croupon             | 0,5 ± 0,05                | 16,3                | 19,6                       | 4,3 | 76,0                    | 41                                  |
| 9                  | Croupon             | 2,6 ± 0,3                 | 24,7                | 122,9                      | 4,1 | 51,6                    | 17                                  |
| 10                 | Croupon             | 2,0 ± 0,2                 | 22,0                | 206,0                      | 3,3 | 39,2                    | 6                                   |
| 11                 | Croupon             | < 0,25                    | 21,1                | 116,7                      | 3,3 | 98,4                    | 39                                  |
| 12                 | Croupon             | < 0,25                    | 23,3                | 30,4                       | 4,4 | 76,8                    | 44                                  |
| 13                 | Croupon             | < 0,25                    | 25,1                | 102,9                      | 3,6 | 105,4                   | 54                                  |
| 14                 | Croupon             | < 0,25                    | 19,8                | 77,5                       | 4,1 | 57,4                    | 21                                  |

Tableau 18 : Résultats bruts du chrome hexavalent, du chrome total et du chrome extractible, du pH, de la matière grasse et de l'indice d'iode sur le croupon de 14 cuirs de bovin, choisis aléatoirement chez un fabricant français de chaussures

D'après le tableau 18, il est intéressant de noter les points suivants.

Le chrome total est assez homogène pour les 14 cuirs avec des teneurs comprises entre 20 et 30 g/kg. Une exception est notée pour le cuir 4 avec environ 8 g/kg de chrome total indiquant que le chrome a certainement été mal fixé sur la peau. La teneur du chrome extractible dans l'eau de ce cuir est donc logiquement impactée avec une valeur élevée à 300 mg/kg. Malgré ces deux conditions défavorables, la teneur en chrome hexavalent de ce cuir 4 est seulement à 4 mg/kg sur le coupon de la peau.

La teneur en chrome extractible des autres cuirs est très variable d'un cuir à l'autre allant de 20 mg/kg à 300 mg/kg. Les cuirs 4, 9, 10, 11 et 13 contenant le plus de chrome « non fixé » ne sont pas les cuirs les plus contaminés au chrome hexavalent.

Le pH semble assez aléatoire d'un cuir à l'autre. Cependant, les 4 premiers cuirs avec une forte teneur en chrome hexavalent affichent des pH assez élevés ( $\text{pH} \geq 4$ ).

La quantité de matières grasses des cuirs est assez homogène pour les 14 cuirs avec des teneurs comprises entre 40 g/kg et 100 g/kg excepté pour le cuir 5 qui affiche 185 g/kg de matières grasses. Les degrés d'insaturation (indice d'iode) les plus élevés autour de 50 n'ont visiblement pas favorisé la formation de chrome hexavalent.

Les résultats entre le prélèvement sur le collet et sur le coupon de la peau (annexe 3) sont similaires pour chaque cuir étudié.

Par conséquent, la première lecture du tableau 18 ne permet pas de déterminer une corrélation nette entre la quantité de chrome hexavalent présente et les 5 paramètres étudiés.

## 2.5 Analyses en composantes principales

Pour essayer de rationaliser et interpréter au mieux ces résultats, une analyse en composantes principales (ACP) est construite à partir des 6 variables quantitatives (chrome hexavalent, chrome extractible, chrome total, matières grasses, indice d'iode et pH) dans la suite de ce travail.

L'analyse en composantes principales (ACP) est un outil statistique qui permet de représenter un grand nombre de variables (dans ce cas six) dans un espace réduit à deux dimensions par le calcul de nouveaux axes, appelés composantes principales, en conservant le maximum d'information. Cette méthode de projection permet de visualiser (graphiquement) et d'analyser plus facilement les corrélations existant entre les différentes variables [66-68].

Le traitement du tableau 18 est réalisé sous Excel à l'aide du logiciel statistique XLSTAT. Le détail du retraitement de données nécessaire pour réaliser l'analyse en composantes principales n'est pas développé dans cette étude, seuls les principaux résultats sont présentés.

La part de variation expliquée par les composantes est illustrée au travers des valeurs propres selon la figure 30.

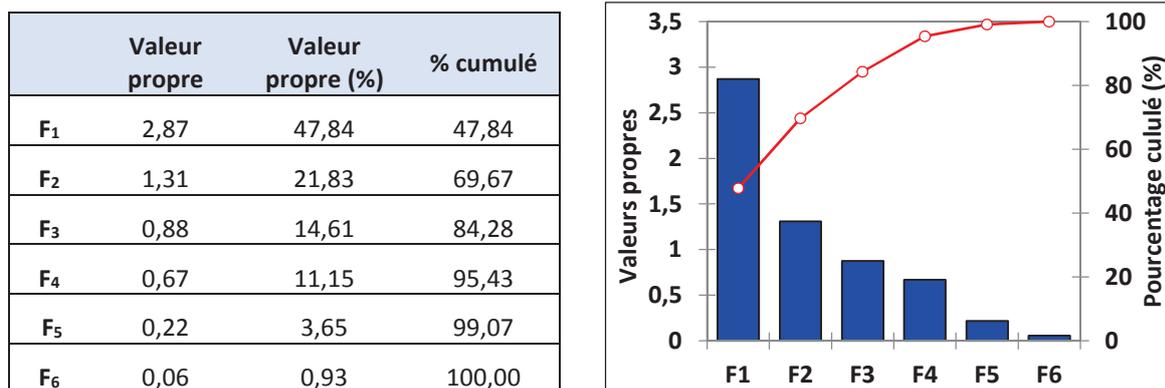


Figure 30 : Matrice des valeurs propres et graphique correspondant à cette matrice

Cette figure 30 montre que la première composante principale (F<sub>1</sub>) permet d'expliquer 47,84% de la variation totale, le deuxième axe (F<sub>2</sub>) permet de décrire 21,83% de l'information et le troisième en rassemble 14,61% et ainsi de suite. Ainsi, les deux premiers axes de projection F<sub>1</sub> et F<sub>2</sub> proposent une bonne qualité de représentation avec 69,67% de l'information, les axes F<sub>1</sub> et F<sub>3</sub> décrivent 84,28% de l'information...

La projection des variables dans l'espace des composantes principales est ensuite illustrée en figure 31. Sur le plan F<sub>1</sub> et F<sub>2</sub>, les 6 variables sont très proches du cercle de corrélation (rayon du cercle > 0,7) et sont donc bien représentées sur le plan. De plus, le faible angle entre le chrome hexavalent et le pH signifie que les variables sont positivement bien corrélées entre elles. Une légère corrélation est également visible entre les variables, chrome hexavalent et chrome total. En revanche, les angles obtus entre le chrome hexavalent et les autres variables (chrome extractible, matières grasses et indice d'iode) indiquent que les variables sont indépendantes entre elles. La même analyse est faite sur les axes F<sub>1</sub> et F<sub>3</sub> dans la figure 31.

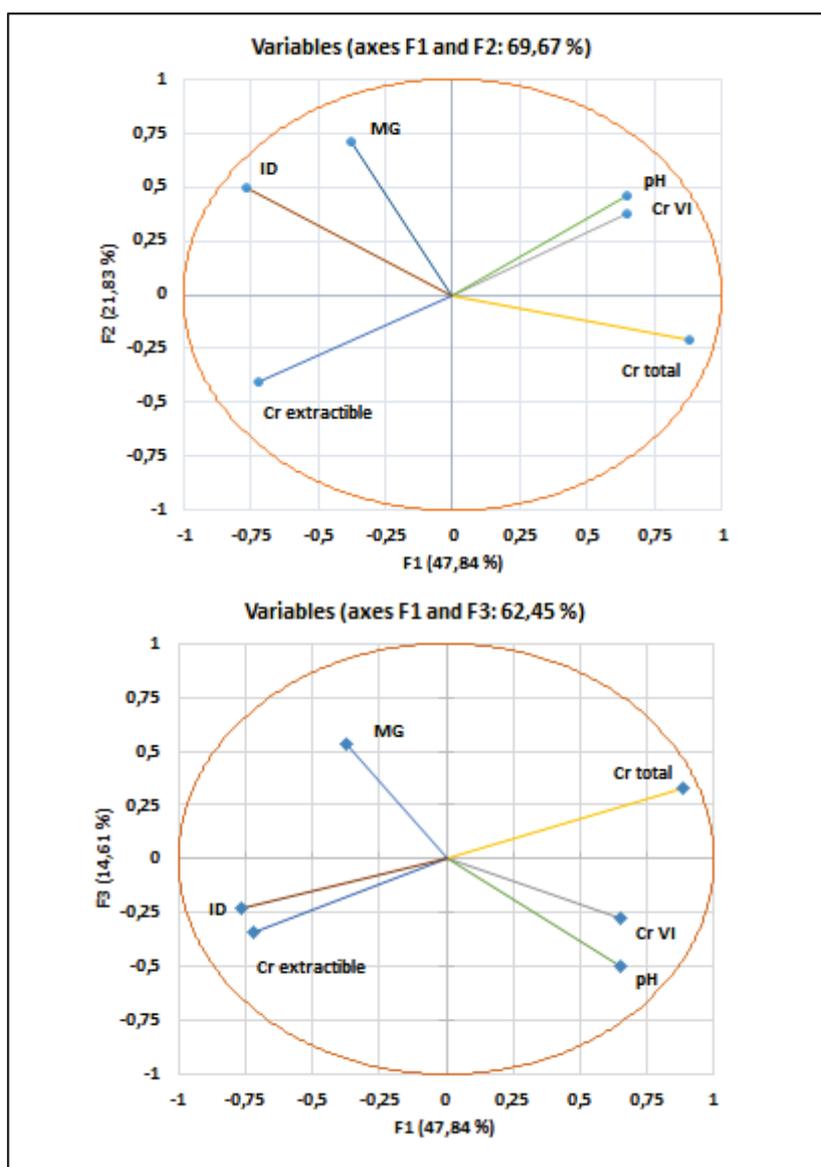


Figure 31 : Projection des variables sur les principaux axes

En synthétisant les informations issues de cette analyse en composantes principales (APC), la représentation graphique des variables permet de souligner une corrélation significative entre trois variables, le chrome hexavalent, le chrome total et le pH du cuir. Ainsi, cette approche statistique a permis d'identifier une tendance : plus la teneur en chrome total et la valeur du pH du cuir sont élevées, plus la concentration en chrome hexavalent est forte. Enfin, les autres variables (chrome extractible, matière grasse et indice d'iode) n'ont pas montré d'effet significatif sur la formation de chrome hexavalent.

## 2.6 Corrélation entre le chrome hexavalent et le pH

Contenu de la forte corrélation entre chrome hexavalent et le pH, cette étude a été étendue à un nombre plus élevé d'échantillons. Pour cela, une compilation de résultats complémentaires, obtenus entre 2015 et 2016 au sein du laboratoire de CTC, est réalisée sur les dossiers d'analyses ayant une double détermination pH et chrome hexavalent sur un même cuir. Le résumé de cette compilation (1252 échantillons analysés) est présenté dans la figure 32.

Sur cette figure 32, les cuirs sont classés en quatre catégories de pH où sont représentées le pourcentage de cuirs conformes et non conformes au chrome hexavalent. Ainsi, pour un pH inférieur à 4,5, seulement 3 % des cuirs ont des teneurs en chrome hexavalent supérieures au 3 mg/kg autorisés contre 20 % de cuirs non conformes pour les cuirs dépassant un pH de 5,5. Il existe clairement une augmentation du risque de présence de chrome hexavalent lorsque le pH du cuir augmente.

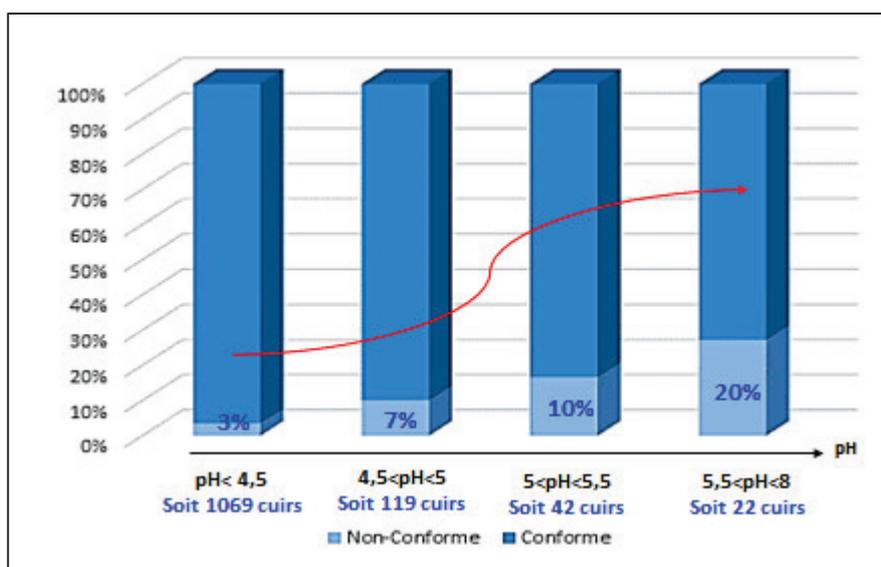


Figure 32 : Compilation des résultats obtenus entre 2015 et 2016 pour la double détermination chrome hexavalent et pH sur le même cuir

## 3 Conclusion

La quantité de chrome hexavalent varie au sein d'une même peau dans certaines espèces animales. En effet, l'étude cartographique a permis de mettre en évidence des zones plus sensibles au chrome hexavalent, notamment dans la région du collet pour le cuir de bovin et sur les extrémités de la peau pour le cuir de crocodile. Cette région, constituée de fibres de collagène moins denses et plus souples, semble favoriser la formation de chrome hexavalent. Ce phénomène d'hétérogénéité n'a pu être

constaté sur les peaux de plus petite surface comme le montre la cartographie du cuir de mouton. Une enquête plus approfondie sur d'autres cuirs serait nécessaire pour valider ces conclusions.

La seconde partie de l'étude a permis de démontrer l'influence de la composition intrinsèque du cuir sur la formation de chrome hexavalent, en étudiant le chrome extractible, le chrome total, la matière grasse et son indice d'iode et la valeur du pH dans 14 cuirs (choisis aléatoirement chez un fabricant français de chaussures). L'analyse en composantes principales (ACP) a permis de souligner l'impact du chrome total et l'influence significative du pH du cuir sur la formation de chrome hexavalent. . Ainsi, une tendance à la hausse de la teneur en chrome hexavalent est observée lorsque la quantité de chrome total et le pH du cuir augmentent. Malgré les nombreuses études menées sur le sujet, ce travail n'a pas permis d'identifier de corrélation significative entre le chrome extractible, les matières grasses insaturées (indice d'iode élevé) et la formation de chrome hexavalent sur les cuirs étudiés. Toutefois, l'effet des matières grasses insaturées sur la formation de chrome hexavalent sera démontré dans le prochain chapitre lors de l'étude de l'influence des conditions de fabrication du cuir (partie 2 du chapitre 4).



## **CHAPITRE 4**

# **EVOLUTION DE LA TENEUR EN CHROME HEXAVALENT DANS LE TEMPS**



## **Chapitre 4 : Evolution de la teneur en chrome hexavalent dans le temps**

Des précédentes recherches ont pu mettre en évidence que la teneur en chrome hexavalent dans un cuir n'est pas constante dans le temps. Autrement dit, cette teneur peut évoluer (diminuer ou augmenter) en fonction des conditions de stockage et des conditions environnementales. Cette évolution, difficilement « maîtrisable », démontre toute la complexité du problème.

Afin d'approfondir ces précédentes études et de mieux « maîtriser » la variation de la teneur en chrome hexavalent dans le temps, une étude croisée multifactorielle est proposée dans la suite de cet écrit, où sont analysés en quatre grandes parties :

- Les facteurs environnementaux tels que la température, l'humidité relative, la lumière et la durée d'exposition (partie 1). L'objectif principal de cette étude est de définir un vieillissement artificiel rapide qui simule au mieux ce qui se passe dans la réalité afin d'anticiper l'évolution de la teneur en chrome hexavalent dans le cuir.
- L'influence des conditions de fabrication du cuir (partie 2) permettra de déterminer les pratiques de fabrication les plus critiques pour limiter la formation de chrome hexavalent.
- L'utilisation de produits préventifs (partie 3). Dans cette partie sera testée l'efficacité des produits du marché pour prévenir la formation de chrome hexavalent.
- L'influence du finissage sera également traité (partie 4).
- Les produits finis. Le but de cette dernière étude est de suivre le cycle de vie du cuir tout au long de sa vie, du transport à sa transformation en produit fini puis l'utilisation de ce dernier par le consommateur (partie 5).

### **1 Les facteurs environnementaux**

La première étude propose de faire vieillir artificiellement quatre cuirs (préparés à la tannerie de CTC) afin de déterminer, à l'aide d'un plan d'expériences, les facteurs environnementaux les plus influents sur la formation de chrome hexavalent, en combinant la température, l'humidité relative, la lumière et la durée d'exposition. En parallèle, une seconde étude propose de faire vieillir naturellement les 4 cuirs et de suivre l'évolution de leur teneur en chrome hexavalent pendant un an. Dans une dernière partie, les deux expériences sont « corrélées » pour essayer de déterminer la méthode de vieillissement artificiel qui reflète le mieux un an de vieillissement naturel.

## 1.1 Vieillissement artificiel du cuir

De nombreux groupes [69-77] ont travaillé sur cette problématique en étudiant l'influence des facteurs environnementaux, c'est-à-dire des paramètres extérieurs tels que la température, l'humidité relative et la lumière sur la formation de chrome hexavalent au cours du temps.

Cependant, à travers ces études, il est difficile d'isoler et de déterminer le facteur environnemental le plus critique sur la formation de chrome hexavalent. De plus, toutes ces études sont mono-variées et n'évaluent pas l'influence « combinée » de ces différents facteurs environnementaux.

Pour obtenir une représentation complète du processus et optimiser au mieux les différents paramètres, cette première étude propose de réaliser un plan d'expériences à l'aide d'une matrice factorielle complète [66] en simulant différentes conditions de vieillissement artificiel. Au préalable, un domaine expérimental a été défini par une valeur basse et une valeur haute pour chacun des 4 paramètres environnementaux.

### 1.1.1 Choix des paramètres environnementaux

#### Influence de la température

Le paramètre le plus souvent cité dans la littérature est la température. Girardi et al. [70] évaluent l'évolution de la teneur en chrome hexavalent sur plusieurs cuirs à l'aide de vieillissements artificiels. Un extrait des résultats est résumé dans le tableau 19. Cette étude propose un vieillissement artificiel en 24 heures dans une chambre climatique avec une humidité relative de 20% à différentes températures 40°C, 60°C et 80°C. La teneur en chrome hexavalent sur les 5 cuirs étudiés croît avec l'augmentation de la température, avec une teneur en chrome hexavalent maximale à 80°C.

Les auteurs Graf [54], Fathima [69], Isik [76], Palop [52-53] et Hauber [79] rapportent également l'effet positif d'une forte température (de 70 à 90°C) sur la formation de chrome hexavalent.

Ainsi, une température à 80°C est choisie pour la valeur haute du plan d'expériences. La valeur basse de température est, quant à elle, fixée à 40°C.

| Cuirs           | Chrome hexavalent sans vieillissement (mg/kg)<br>- | Chrome hexavalent après vieillissement humide dans une chambre climatique 20% HR - 24h (mg/kg) |      |      | Chrome hexavalent après vieillissement sec dans une étuve <20% HR - 24h (mg/kg) |       |      |
|-----------------|--|--|------|------|---|-------|------|
|                 |  | 40°C   | 60°C | 80°C | 40°C  | 60°C  | 80°C |
| Cuir de mouton  | < 3,0  | < 3,0  | 4,0  | 5,6  | < 3,0   | < 3,0 | 15,0 |
| Cuir avec poils | 3,1  | 5,1  | 6,6  | 11,7 | 4,8   | 7,0   | 13,3 |
| Cuir de bovin   | 18,5   | 18,5   | 18,5 | 23,5 | 18,5  | 18,5  | 25,7 |
| Cuir de mouton  | 8,5  | 10,8   | 12,2 | 16,0 | 8,5   | 8,5   | 24,6 |
| Cuir de mouton  | 4,4  | 6,9  | 10,7 | 18,4 | 6,7   | 8,6   | 19,8 |

Tableau 19 : Extrait de la publication [70] du tableau 2 « Évolution de la teneur en chrome (VI) sur les croûtes de cuir : tel quel, après vieillissement dans une chambre climatique et dans une étuve »

#### Influence de l'humidité relative

En parallèle, l'étude italienne de Girardi [70] démontre également l'impact de l'humidité relative sur la quantité de chrome hexavalent présente dans un cuir. Dans le tableau 19, la comparaison du vieillissement humide (20% HR) et du vieillissement sec (<20% HR) permet de souligner l'influence de l'humidité relative : la teneur en chrome hexavalent est toujours plus élevée sur le vieillissement sec quel que soit le cuir étudié.

D'autres auteurs scientifiques se sont également intéressés à l'influence de l'humidité relative dont Graf [54], Congzheng [71] et Isik [76]. Dans l'étude allemande [54], un cuir contenant initialement une teneur en chrome hexavalent inférieure à 3 mg/kg a été stocké à différents taux d'humidité relative (température fixée à 23°C). Après 30 jours de stockage à 20% d'humidité, le cuir développe 48 mg/kg de chrome hexavalent alors qu'il reste conforme à une humidité relative de 40%.

En considérant les études bibliographiques et les caractéristiques des enceintes climatiques utilisées (chambre climatique et xénotest décrits en partie 2.1 du chapitre 5), les taux d'humidité relative ont été choisis à 20% et 50% dans le plan d'expérience.

### Influence de la lumière

Le facteur « lumière » sur la formation de chrome hexavalent est moins cité dans la littérature. Isik [76] et Hui [77] s'intéressent à l'impact de la lumière sur la formation de chrome hexavalent. L'introduction de la lumière semble favoriser la formation de chrome hexavalent. Ce paramètre sera testé dans la suite de l'étude.

### Influence de la durée d'exposition

La majorité des études bibliographiques citées précédemment a montré qu'un temps d'exposition de 24 heures est couramment employé. Pour l'étude, la valeur basse est donc fixée à 24 heures. La durée d'exposition maximale choisie est 48 heures.

#### **1.1.2 Propriétés des cuirs étudiés**

Pour mener à bien cet exercice, quatre cuirs de veau ont été préparés à la tannerie du CTC suivant des formulations différentes, qui représentent à la fois des bonnes et des mauvaises pratiques de fabrication ayant un impact connu sur la formation de chrome hexavalent : l'objectif recherché est d'avoir 4 cuirs différents. Le tableau 20 décrit les différentes étapes de fabrication de chaque cuir, les bonnes pratiques sont en bleu et les mauvaises pratiques en rouge. Les formules détaillées des recettes sont disponibles dans le chapitre expérimental 5 en partie 1.1. Les cuirs A et B suivent des bonnes pratiques. Le cuir A contient, par rapport au cuir B, 6% d'antioxydant. Les cuirs C et D sont identiques et décrivent une partie des « mauvaises pratiques » parfois observées. Le cuir D présente en plus un retannage au tanin végétal.

|           | Etapes de fabrication | CUIR A   | CUIR B   | CUIR C                              | CUIR D                              |
|-----------|-----------------------|--|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| TANNAGE   | Tannage               | Cuir tanné avec 7% de chrome                       | Cuir tanné avec 7% de chrome                       | Cuir tanné avec 7% de chrome        | Cuir tanné avec 7% de chrome        |
|           | Rinçage               | -  | -  | <i>non</i>                          | <i>non</i>                          |
|           | Mûrissement           | -  | -  | <i>oui</i>                          | <i>oui</i>                          |
| CORROYAGE | Retannage             | <i>1 % tanin synthétique<br/>3 % tanin végétal</i> | <i>1 % tanin synthétique<br/>3 % tanin végétal</i> | -                                   | <i>3 % tanin végétal</i>            |
|           | Rinçage               | <i>oui</i>   | <i>oui</i>   | <i>non</i>                          | <i>non</i>                          |
|           | Teinture              | -  | -  | <i>Ammoniaque</i>                   | <i>Ammoniaque</i>                   |
|           | Rinçage               | -  | -  | <i>non</i>                          | <i>non</i>                          |
|           | Nourriture            | <i>10 % huile synthétique</i>                      | <i>10 % huile de poisson oxydée</i>                | <i>10 % huile de poisson oxydée</i> | <i>10 % huile de poisson oxydée</i> |
|           | Rinçage               | <i>oui</i>   | <i>oui</i>   | <i>non</i>                          | <i>non</i>                          |
|           | Antioxydant           | <i>6% antioxydant</i>                              | -  | -                                   | -                                   |
|           | pH final du cuir      | <i>pH 3,7</i>                                      | <i>pH 3,8</i>                                      | <i>pH 3,8</i>                       | <i>pH 3,8</i>                       |

Tableau 20 : Conditions opératoires réalisées sur les 4 cuirs étudiés

### 1.1.3 Mise en place du plan d'expérience

Afin d'étudier l'impact sur la teneur en chrome hexavalent des quatre facteurs que sont la température, l'humidité relative, la lumière et la durée d'exposition, un plan d'expérience est construit à l'aide de ces quatre facteurs sur deux niveaux d'étude suivant le tableau 21. Le choix des valeurs basses (-1) et des valeurs hautes (+1) a été préalablement déterminé.

| Facteurs                                | Valeur basse (-1) | Valeur haute (+1) |
|---|-------------------|-------------------|
| Température (°C) X <sub>1</sub>         | 40                | 80                |
| Humidité Relative (% HR) X <sub>2</sub> | 20                | 50                |
| Lumière X <sub>3</sub>                  | absence           | présence          |
| Durée d'exposition (h) X <sub>4</sub>   | 24                | 48                |

Tableau 21 : Domaine expérimental du plan d'expérience et valeurs choisies pour les 4 paramètres

La matrice d'expériences réalisée pour cette étude est une matrice factorielle complète de type  $2^4$  permettant d'estimer les effets principaux et tous les effets d'interactions entre les quatre facteurs étudiés. Ce plan factoriel comprend deux répétitions pour chaque combinaison ce qui totalise  $2 \times 2^4$  déterminations de chrome hexavalent pour chaque cuir (tableau 22).

| N° Essais | Température (X <sub>1</sub> ) | Humidité Relative (X <sub>2</sub> ) | Lumière (X <sub>3</sub> ) | Durée (X <sub>4</sub> ) |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1         | 17                            | -1                                  | -1                        | -1                      |
| 2         | 18                            | +1                                  | -1                        | -1                      |
| 3         | 19                            | -1                                  | +1                        | -1                      |
| 4         | 20                            | +1                                  | +1                        | -1                      |
| 5         | 21                            | -1                                  | -1                        | +1                      |
| 6         | 22                            | +1                                  | -1                        | +1                      |
| 7         | 23                            | -1                                  | +1                        | +1                      |
| 8         | 24                            | +1                                  | +1                        | +1                      |
| 9         | 25                            | -1                                  | -1                        | -1                      |
| 10        | 26                            | +1                                  | -1                        | -1                      |
| 11        | 27                            | -1                                  | +1                        | -1                      |
| 12        | 28                            | +1                                  | +1                        | -1                      |
| 13        | 29                            | -1                                  | -1                        | +1                      |
| 14        | 30                            | +1                                  | -1                        | +1                      |
| 15        | 31                            | -1                                  | +1                        | +1                      |
| 16        | 32                            | +1                                  | +1                        | +1                      |

Tableau 22 : Plan d'expérience à l'aide d'une matrice factorielle complète

#### 1.1.4 Résultats du plan d'expérience

##### Résultats bruts

Différents vieillissements artificiels sont simulés sur les quatre cuirs (A, B, C et D) en faisant varier la température, l'humidité relative, la lumière et la durée d'exposition suivant le tableau 21. Les vieillissements artificiels sans lumière sont réalisés dans une chambre climatique de type VÖTSCH VCL53. Les vieillissements avec lumière sont effectués dans une enceinte XENOTEST ALPHA équipée d'une lampe à arc au xénon qui simule les radiations ultraviolettes et visibles de la lumière solaire. Ces deux instruments sont décrits dans le chapitre 5 en partie 2.1.

Les résultats bruts obtenus (32 réponses) sur chaque cuir sont regroupés dans le tableau en annexe 4.

Exploitation des résultats statistiques

L'étude statistique menée sous la forme d'un plan d'expériences [66] est bâtie sur une matrice factorielle complète à deux niveaux qui permet d'estimer les effets principaux (coefficients du premier degré) et les termes d'interactions (synergiques) entre les 4 facteurs en décrivant le modèle mathématique suivant:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{124}X_1X_2X_4 + b_{134}X_1X_3X_4 + b_{234}X_2X_3X_4 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4.$$

Avec :

- Y est la réponse (teneur en chrome hexavalent) pour chaque cuir
- $X_i$  représente le niveau attribué au facteur i
- $b_0$  est la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude (effet moyen)
- $b_i$  est l'effet principal des différents facteurs mis en jeu
- $b_{ij}$  est l'interaction entre les facteurs i et j,  $b_{ijk}$  est l'interaction entre les facteurs i, j et k...

Ces valeurs de  $b_i$  sont les inconnues à estimer à l'aide des coefficients  $X_i$  et des réponses obtenues Y. La validité du modèle et le calcul des effets sont déterminés à l'aide du logiciel NEMROD.

Validité du modèle

La validité du modèle est vérifiée par l'analyse de variance dans le tableau 23. D'après le test de Fisher, le degré de significativité a une valeur  $< 0.01^{***}$  ce qui indique que le modèle est très significatif et de bonne qualité. Ainsi, l'influence de  $X_i$  sur la réponse  $Y_1$  est significative.

Les analyses de variance sont disponibles en annexe 5 pour les cuirs B, C et D.

| Source de variation | Somme des carrés | Degrés de liberté | Carré moyen | Rapport  | Significativité |
|---------------------|------------------|-------------------|-------------|----------|-----------------|
| Régression          | 13,1797          | 15                | 0,8786      | 312,4074 | < 0.01 ***      |
| Résidus             | 0,0450           | 16                | 0,0028      |          |                 |
| Total               | 13,2247          | 31                |             |          |                 |

Tableau 23 : Analyse de variance pour la réponse  $Y_1$  du cuir A

Calcul des coefficients

La figure 33 représente les effets principaux pour la température ( $b_1$ ), l'humidité relative ( $b_2$ ), la lumière ( $b_3$ ) et la durée d'exposition ( $b_4$ ), ainsi que les interactions ( $b_{12}$ ,  $b_{123}$ ...) pour chaque cuir étudié.

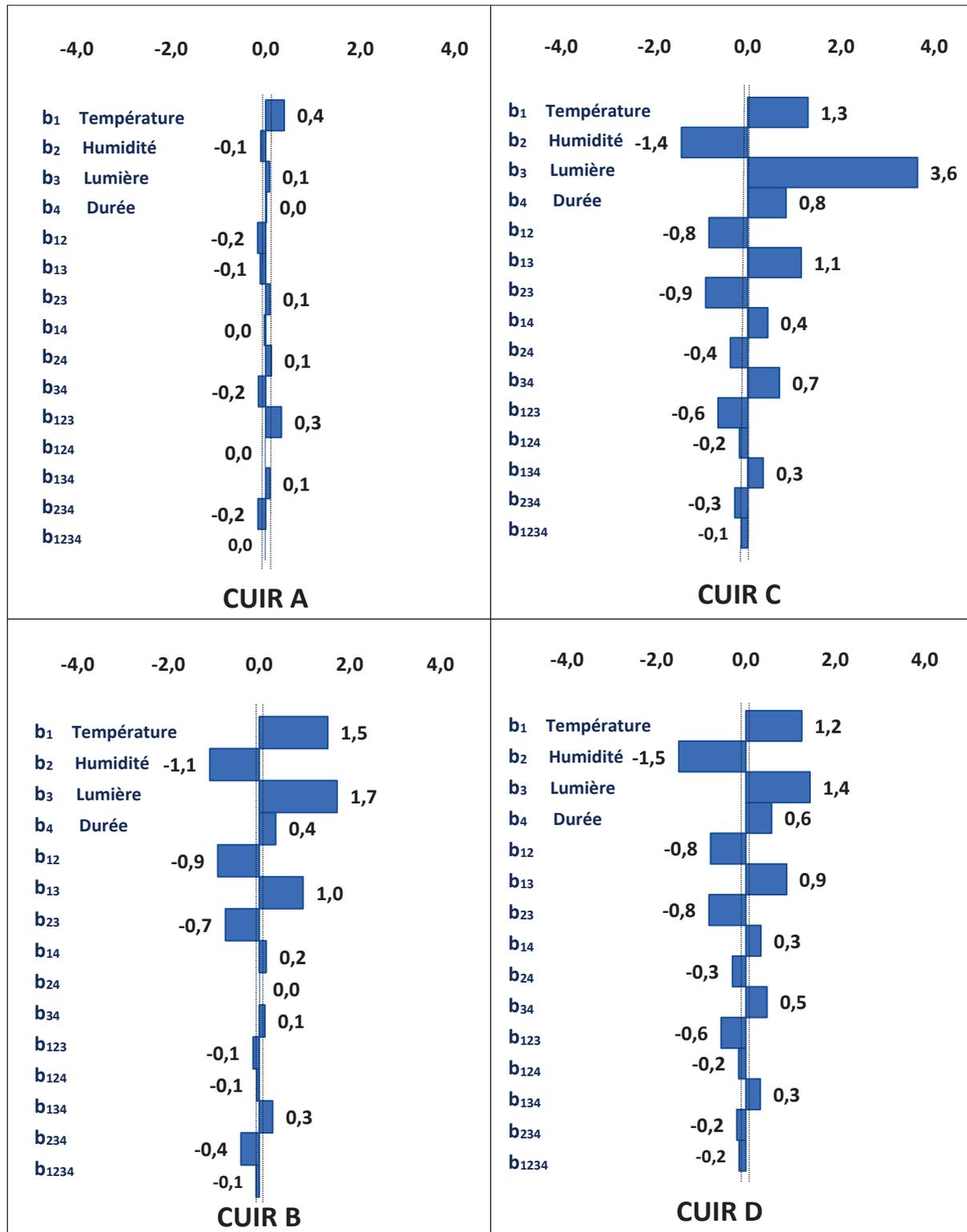


Figure 33 : Etude graphique des effets et des interactions des quatre facteurs sur la formation de chrome hexavalent pour les quatre cuirs étudiés

Interprétation du plan d'expériences

La figure 33 identifie clairement les effets principaux de la température ( $b_1$ ), de l'humidité relative ( $b_2$ ), de la lumière ( $b_3$ ) et de la durée d'exposition ( $b_4$ ) sur la teneur en chrome hexavalent. Plus la valeur absolue du coefficient est grande plus l'influence sur la teneur en chrome hexavalent est grande, le signe permettant de déduire le sens de variation de l'effet modélisé. Ainsi, la quantité de chrome hexavalent évolue de 2 fois la valeur de  $b_i$  entre le niveau (-1) et (+1).

Excepté le cuir A peu sensible à la température (+0,4), l'effet positif de la température est comparable pour les cuirs B, C et D. A titre d'exemple, la teneur en chrome hexavalent augmente de 3 mg/kg ( $2 \times +1,5$ ) pour le cuir B lorsque les conditions de température passent de 40°C à 80°C.

La figure 33 montre distinctement un effet négatif de l'humidité relative pour les cuirs B, C et D, ce qui revient à dire que plus le pourcentage d'humidité relative est élevé plus la teneur en chrome hexavalent est faible. Néanmoins, l'effet n'est pas significatif pour le cuir A (-0,1).

En ce qui concerne la lumière, les effets ( $b_3$ ) sont plus variés d'un cuir à l'autre. Le facteur lumière a très peu d'influence sur le cuir A (+0,1) alors que les cuirs B, C et D présentent un coefficient fortement positif, démontrant l'impact majeur de la lumière. Le coefficient est d'autant plus élevé pour le cuir C (+3,6).

Les effets positifs de la durée d'exposition sont beaucoup plus faibles pour les cuirs A, B, C et D et sont donc moins significatifs que les effets dus à la température, l'humidité relative et la lumière.

Les valeurs élevées des coefficients d'interaction  $b_{12}$ ,  $b_{13}$  et  $b_{23}$  permettent déjà de mettre en évidence que la température et l'humidité relative ( $b_{12}$ ) interagissent ainsi que la température et la lumière ( $b_{13}$ ) et l'humidité relative et la lumière ( $b_{23}$ ).

En conclusion, les expériences mettent en évidence de façon claire l'effet de la température, de l'humidité relative et de la lumière sur la formation de chrome hexavalent. Cette étude prouve également la prépondérance du facteur lumière. Ainsi, une haute température, une atmosphère sèche et la présence de la lumière favorisent fortement la génération du chrome hexavalent. La durée d'exposition est le facteur le moins influent.

Au-delà de ces tendances similaires, les coefficients des modèles différents d'un cuir à l'autre démontrent que l'influence des facteurs environnementaux dépend fortement de la nature du cuir et

de ces conditions de fabrication. Le cuir A fabriqué avec la meilleure formulation de tannage associé à un antioxydant est très peu sensible aux facteurs environnementaux et génère très peu de chrome hexavalent. Dans le cas contraire, l'impact des facteurs, et plus particulièrement de la lumière, est exacerbé pour le cuir C préparé sans respecter les bonnes pratiques de fabrication.

## 1.2 Vieillessement naturel du cuir

Cette seconde partie propose de suivre la quantité de chrome hexavalent sur quatre cuirs pendant un an de vieillissement naturel.

Les quatre cuirs sont coupés en deux dans le sens de la longueur. La première moitié est conservée en chambre froide à l'abri de la lumière. L'autre moitié du cuir est stockée dans la tannerie CTC sur un chevalet sans précaution particulière. Les quatre cuirs sont naturellement vieillis dans ces deux conditions de stockage et sont analysés régulièrement (1 fois par semaine) pendant un an.

La température et l'humidité relative sont suivies à l'aide d'un enregistreur de données pendant toute la durée du vieillissement (1 relevé toutes les heures). L'enregistrement des données est présenté sous forme graphique en annexe 6 puis est résumé sur la figure 34.

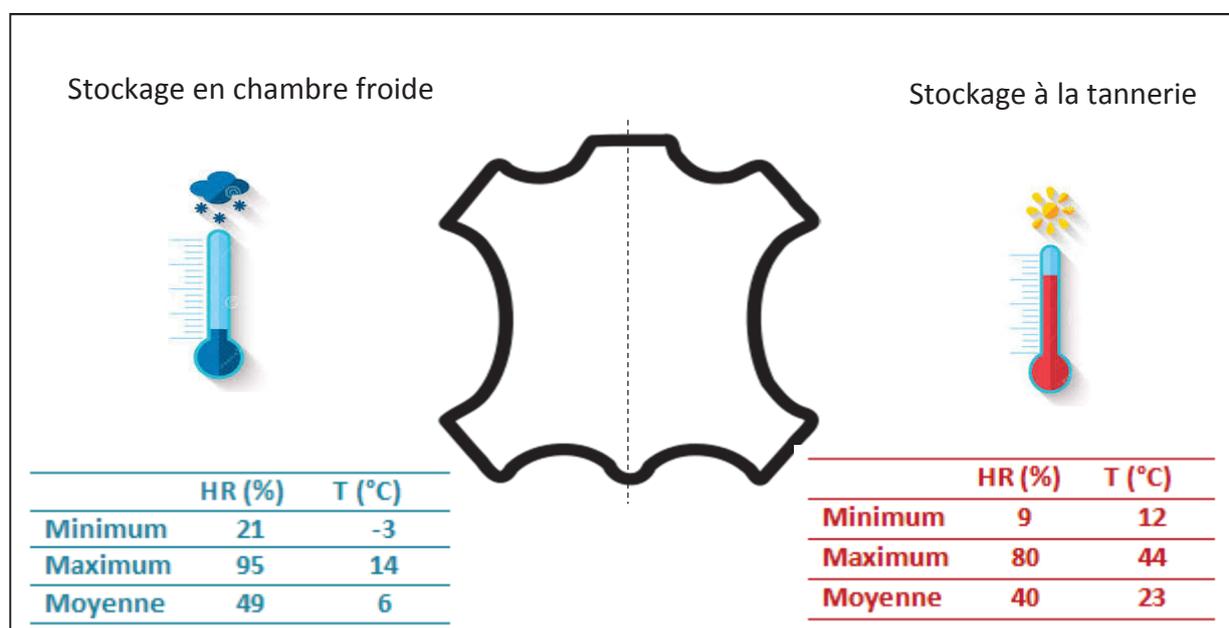


Figure 34 : Illustration des conditions de stockage de chaque demi-peau

Dans la partie du chapitre 3, une variation de chrome hexavalent a été constatée selon la zone d'échantillonnage au sein d'une même peau. Pour limiter ce phénomène d'hétérogénéité dans la suite de l'étude, le cuir est échantillonné essentiellement dans le croupon des peaux.

En figure 35, les courbes expérimentales de l'évolution de la teneur en chrome hexavalent sont présentées pour chaque cuir étudié.

Le cuir A ne développe pas de chrome hexavalent et reste inférieur au seuil 3 mg/kg autorisé et ce quelles que soient les conditions de stockage. Les bonnes pratiques de fabrication associées à la présence d'un antioxydant semblent garantir un cuir exempt de chrome hexavalent après un an de vieillissement.

La courbe expérimentale pour le cuir B stocké en chambre froide fluctue autour de 1,5 mg/kg de chrome hexavalent. Dans les conditions de tannerie, ce même cuir génère du chrome hexavalent et sa teneur se rapproche des 3 mg/kg malgré le respect des bonnes pratiques. Cela peut être la conséquence de la différence de nourriture entre ce cuir et le cuir A ou encore l'absence de l'antioxydant par rapport à ce dernier. Cependant, les deux huiles insaturées utilisées possèdent des propriétés physico-chimiques similaires, ainsi l'absence d'antioxydant est incriminée.

La teneur en chrome hexavalent du cuir C stocké en chambre froide fluctue autour de 1,5 mg/kg de chrome hexavalent. Cependant, celui-ci développe une importante quantité de chrome hexavalent après quelques semaines de vieillissement dans la tannerie. Des fluctuations importantes sont observées d'une semaine à l'autre sur la courbe expérimentale. Après vérification, les conditions de température et d'humidité sont constantes. Les fluctuations seraient donc le reflet d'une hétérogénéité importante du cuir (certainement liée à l'absence de rinçage).

Le cuir D conservé en chambre climatique ne génère pas de chrome hexavalent. Toutefois, à la tannerie, la teneur en chrome hexavalent augmente jusqu'à 2 mg/kg. Le cuir D est identique au cuir C excepté l'utilisation de tanin végétal lors de l'étape de nourriture. Ce seul traitement semble limiter la formation de chrome hexavalent alors que le reste du protocole de fabrication était sciemment défectueux. Cet essai démontre l'effet bénéfique des tanins végétaux.

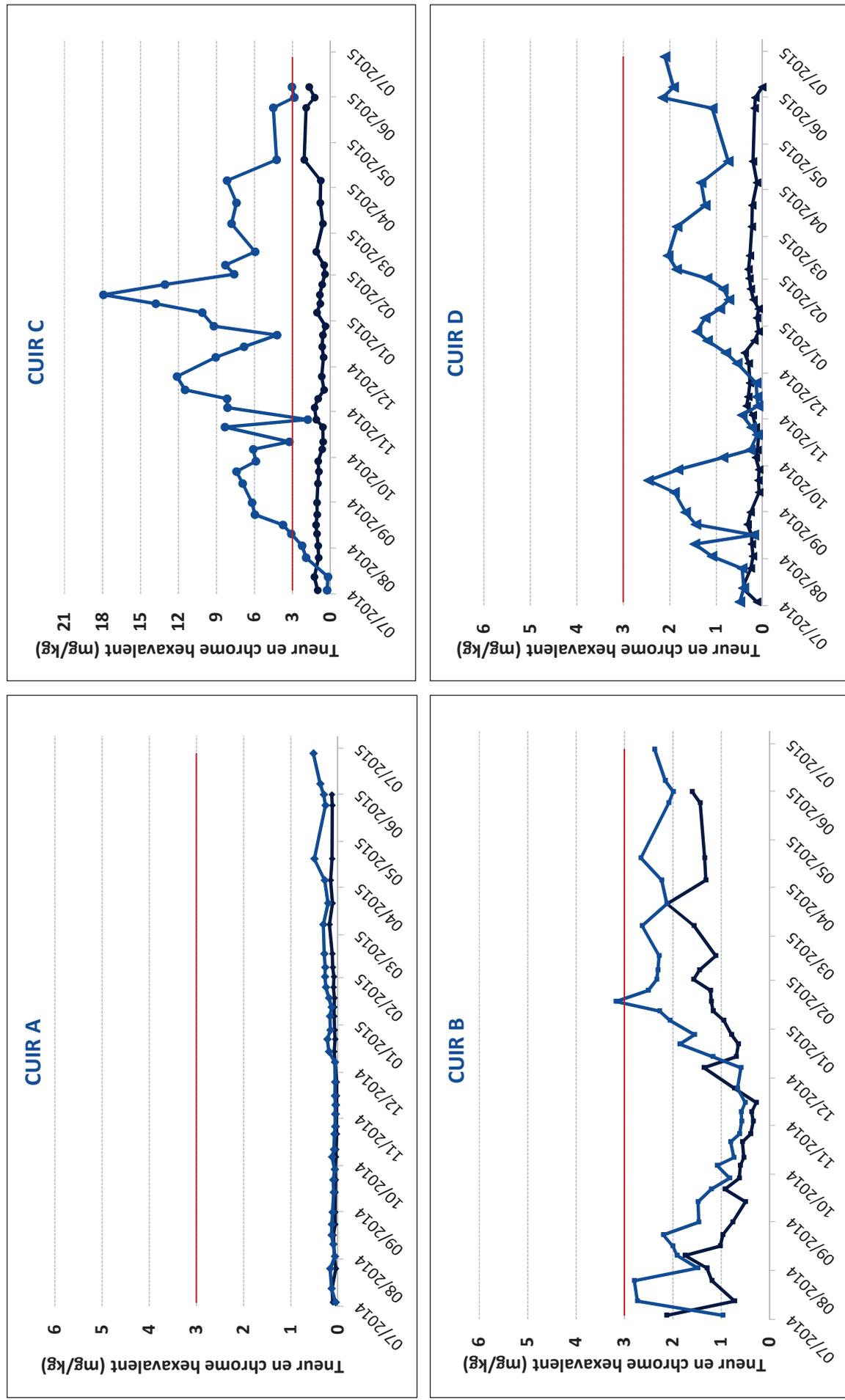


Figure 35 : Evolution de la teneur en chrome hexavalent de chaque cuir pendant un an de vieillissement

Les figures 36 et 37 proposent de réinterpréter ces courbes expérimentales en fonction des deux conditions de stockage.

La figure 36 regroupe tous les cuirs vieillis en chambre froide. Les cuirs B et C affichent plus de chrome hexavalent que les cuirs A et D mais ces teneurs restent bien inférieures aux exigences des 3 mg/kg. Après un an de vieillissement en chambre froide, il est important de noter que la teneur en chrome hexavalent n'évolue pratiquement pas pour les quatre cuirs de veau. Cet environnement à l'abri de la lumière ( $T_{moy} = 6^{\circ}C$  et  $HR_{moy} = 49\%$ ) semble avoir temporairement bloqué la formation du chrome hexavalent.

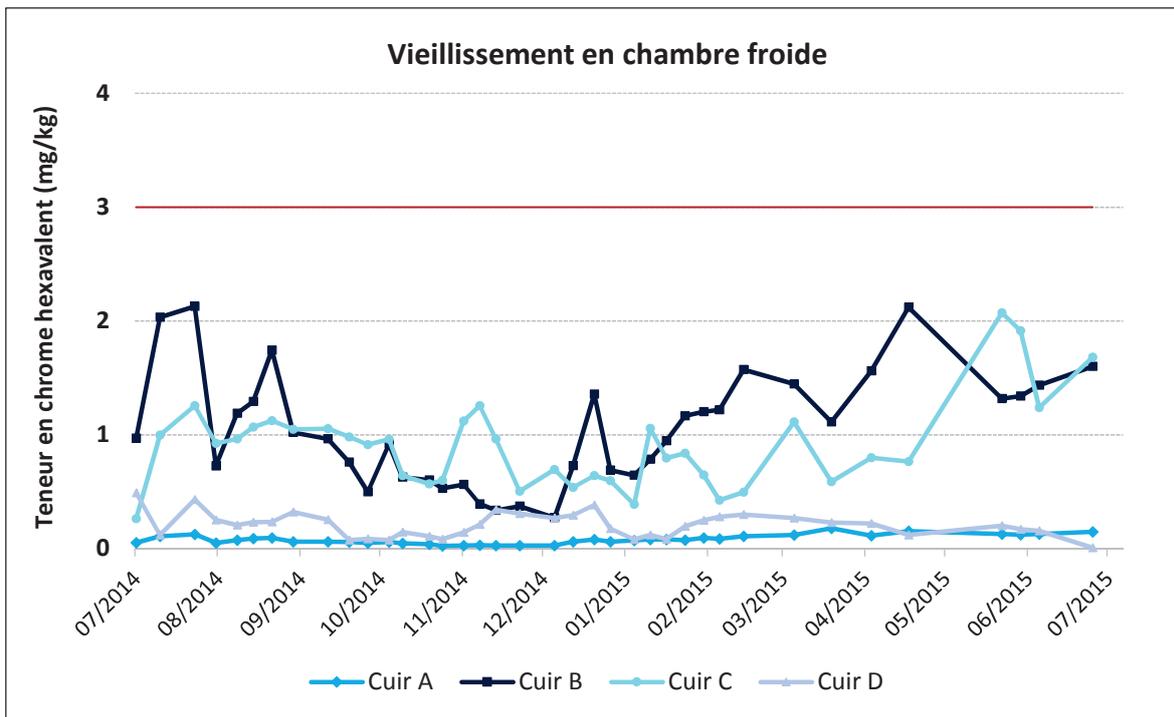


Figure 36 : Evolution de la teneur en chrome hexavalent pendant un an en chambre climatique

A l'inverse, les conditions de stockage de la tannerie ont influencé la formation de chrome hexavalent (figure 37). Les cuirs B et D ont généré du chrome hexavalent et leurs concentrations s'approchent de la limite autorisée. Le cuir C a développé une quantité importante de chrome hexavalent et devient non conforme après quelques semaines dans cet environnement. Ceci est certainement lié aux mauvaises pratiques de tannage et est accentué par les conditions de température et d'humidité ( $T_{moy} = 23^{\circ}C$  et  $HR_{moy} = 40\%$ ) présentes dans la tannerie, ainsi que par la présence de lumière.

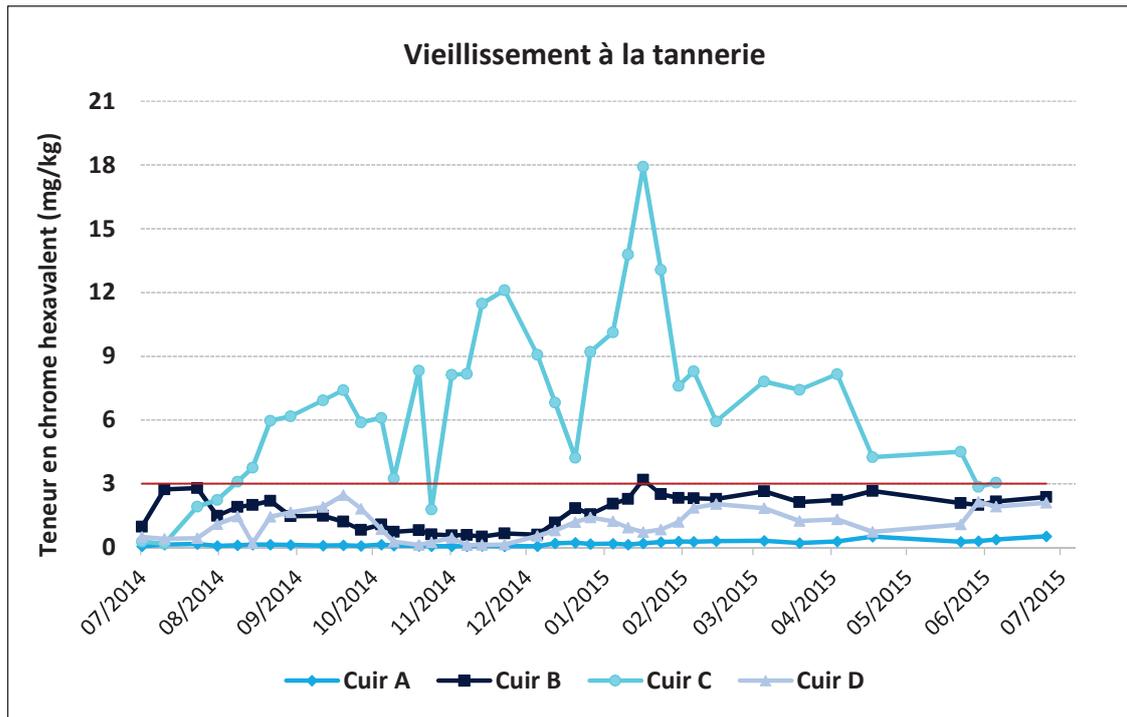


Figure 37 : Evolution de la teneur en chrome hexavalent pendant un an à la tannerie

Pour vérifier l'impact de l'environnement, un morceau du cuir C, stocké six mois en chambre froide, a été déplacé à la tannerie. Le cuir C développe alors rapidement du chrome hexavalent et ce au-delà de la limite autorisée (figure 38).

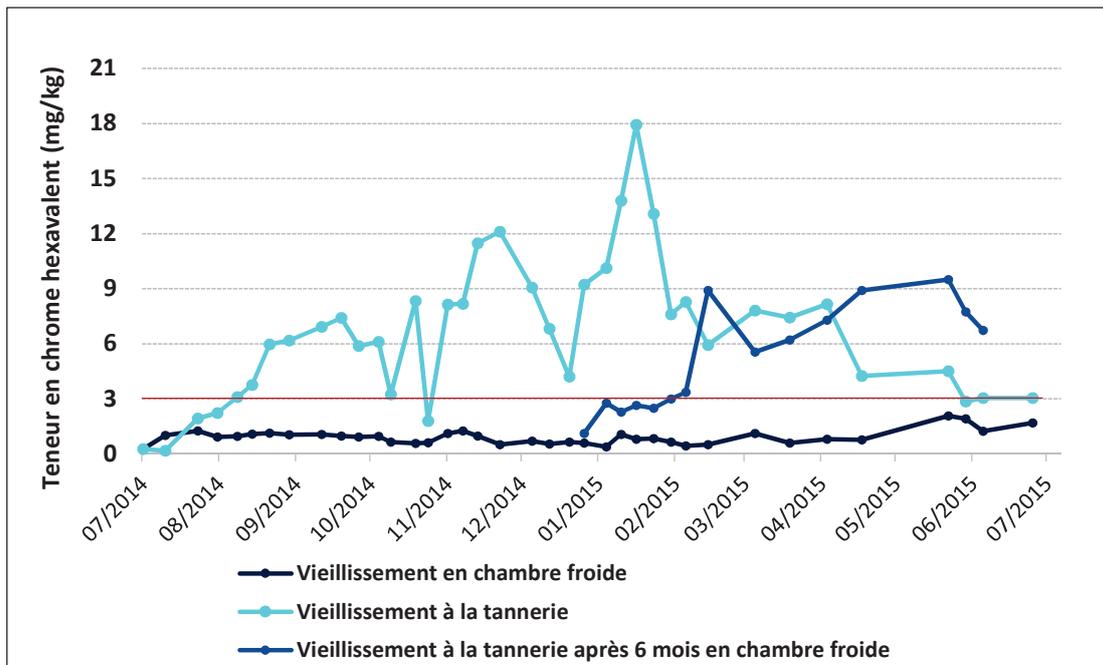


Figure 38 : Evolution de la teneur en chrome hexavalent pendant un an de vieillissement pour le cuir C

La même expérience a été réalisée sur un cuir de crocodile. Les résultats présentés en annexe 7 montrent des tendances similaires.

### 1.3 Comparaison entre le vieillissement naturel et le vieillissement artificiel du cuir

Les études précédentes ont permis de mettre en évidence que le comportement des quatre cuirs était sensiblement différent selon leurs conditions de fabrication, ce qui démontre la complexité du problème pour anticiper l'évolution du chrome hexavalent dans le cuir.

La suite de cette étude propose de mieux appréhender cette évolution en déterminant les conditions de vieillissement artificiel les plus représentatives du vieillissement naturel d'un an à la tannerie. Pour cet exercice, les résultats des essais des vieillissements artificiels (partie 1.2) sont comparés aux résultats du vieillissement naturel réalisé dans la tannerie (partie 1.3).

Pour le vieillissement naturel des cuirs A, B et D, il est considéré les valeurs au bout d'un an de vieillissement. Pour le cuir C, la valeur effective est la moyenne des valeurs des six derniers mois, et ce pour pallier les problèmes d'hétérogénéité rencontrés. Les valeurs sont résumées dans le tableau 24 (essai 34).

De plus, de nombreux laboratoires européens proposent déjà des vieillissements artificiels du cuir en quelques heures. Toutefois, ces pratiques de vieillissement ne sont pas encore normalisées et chaque laboratoire propose des conditions qui lui sont spécifiques. Afin de mieux contrôler les pratiques de chacun et d'uniformiser les méthodes de vieillissement artificiel, un projet de norme prEN ISO 17075-3 [78] a récemment été proposé. Les conditions de vieillissement pressenties pour cette norme sont les suivantes : 80°C – <10% HR – 24h. Ce vieillissement n'intègre pas de facteur lumière. Pour vérifier la pertinence de ces conditions, elles ont été appliquées sur les quatre cuirs puis intégrées à l'étude. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau 24 (essai 33).

| N° |                                       | Y <sub>1</sub> | Y <sub>2</sub> | Y <sub>3</sub> | Y <sub>4</sub> |
|----|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|    |                                       | cuir A         | cuir B         | cuir C         | cuir D         |
| 33 | Vieillissement artificiel de la norme | 0,5            | 4,6            | 1,9            | 2,6            |
| 34 | Vieillissement naturel                | 0,5            | 2,4            | 7,5            | 2,1            |

Tableau 24 : Résultats des essais n°33 et 34

Dans la suite de cette étude, les vieillissements artificiels (partie 1.2), le vieillissement naturel (partie 1.3) et le vieillissement pressenti par la future norme sont étudiés simultanément à l'aide d'une analyse en composantes principales (ACP).

Interprétation de l'analyse en composantes principales

Le cuir A, très peu sensible aux facteurs environnementaux, a été volontairement exclu de cette approche statistique. Ainsi, l'analyse en composantes principales a été construite à partir des cuirs B, C et D. Cette étude statistique permet de ramener un espace de trois à deux dimensions en conservant le maximum d'information, et de visualiser plus facilement le profil de chaque vieillissement. Le traitement statistique est réalisé sous Excel à l'aide du logiciel statistique XLSTAT.

La figure 39 donne, dans l'espace des variables, la projection des 34 essais (33 vieillissements artificiels + 1 vieillissement naturel) sur le plan factoriel formé par les deux premiers axes  $F_1$  et  $F_2$ , qui représentent respectivement 94,13 % et 4,19% de l'information, soit au total 98,32% de la variance. La position de chaque essai permet d'identifier facilement le vieillissement artificiel le plus représentatif du vieillissement naturel représenté par le numéro 34. Ainsi, la proximité des essais 5, 15, 21 et 31 par rapport au point 34 indique que ces essais ont un comportement proche. Ces quatre vieillissements reflètent donc le mieux ce qui se passe dans la réalité. Le vieillissement pressenti par la norme en essai 33 est, quant à lui, assez éloigné de l'essai 34 et donc très peu comparable au vieillissement naturel.

Cette approche statistique permet donc de retenir deux vieillissements artificiels représentatifs du vieillissement naturel. Les essais 15 et 31 correspondent aux conditions de vieillissement 40°C – 50% HR – UV – 48h et les essais 5 et 21 aux conditions 40°C – 20% HR – UV – 24h.

De plus, le vieillissement préconisé par la norme reflète très peu les valeurs observées pour le vieillissement naturel et décrit, au contraire, une tendance disproportionnée pour les cuirs B et C (tableau 24). En effet, dans ces conditions à haute température et à atmosphère très sèche, la teneur en chrome hexavalent est amplifiée pour le cuir B (4,6 contre 2,4 mg/kg pour le vieillissement naturel) et sous-évaluée pour le cuir C (7,5 contre 1,9 mg/kg pour le vieillissement naturel).

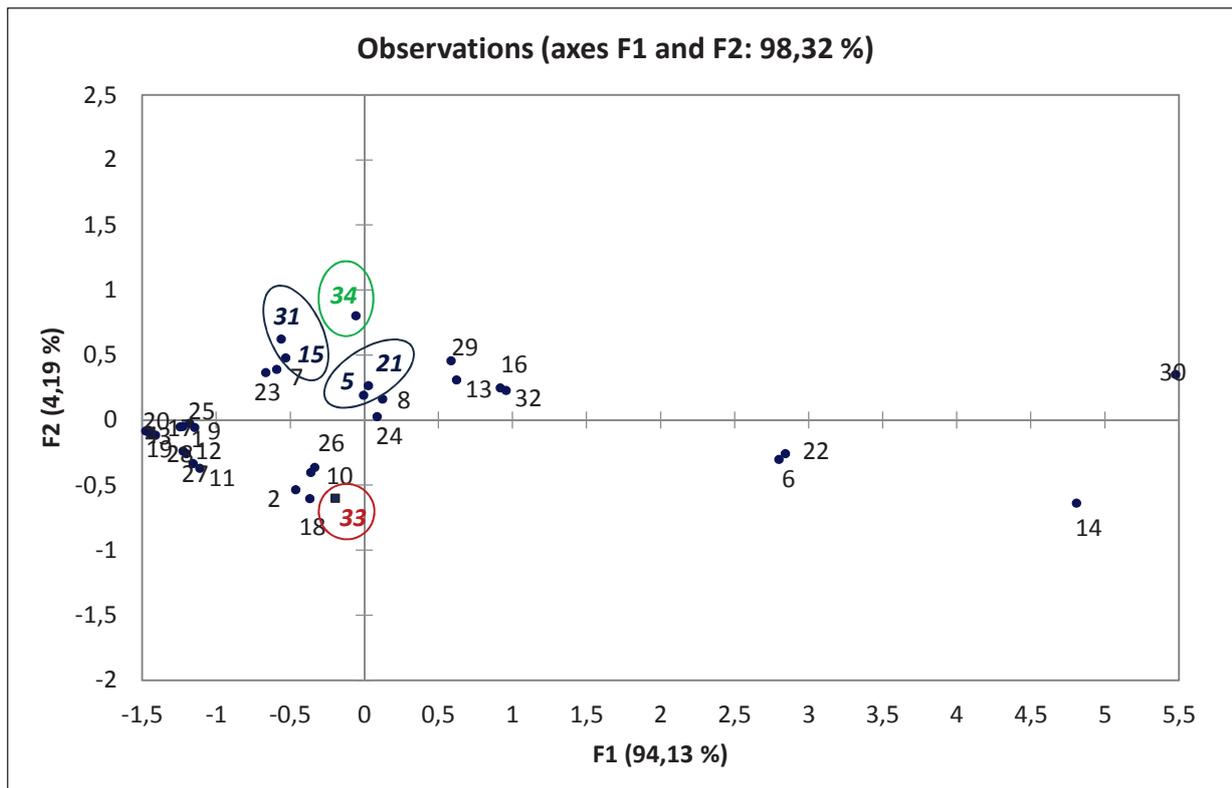


Figure 39 : Représentation des 34 vieillissements sur les axes  $F_1$  et  $F_2$

#### 1.4 Conclusions

Cette première partie a permis de mettre en évidence de façon nette l'effet de la température, de l'humidité relative et de la lumière sur la formation de chrome hexavalent. Ainsi, une haute température, une atmosphère sèche et la présence de la lumière favorisent fortement la génération du chrome hexavalent. Le rôle prépondérant du facteur lumière est souligné.

Néanmoins, les résultats des vieillissements obtenus sur les cuirs A, B, C et D ont montré que l'impact des facteurs environnementaux dépend fortement de la nature du cuir et donc de ces conditions de fabrication. Malgré ces variations d'un cuir à l'autre, le vieillissement 40°C – 50% HR – UV – 48h et le vieillissement 40°C – 20% HR – UV – 24h sont le meilleur compromis pour représenter un an de vieillissement naturel, et ce quel que soit le cuir étudié. Le vieillissement le plus rapide (24h) sera privilégié dans la suite de l'étude. Enfin, le vieillissement pressenti par la norme à 80°C – <10% HR – 24h (sans lumière) a montré ses limites et reflète très peu le comportement des quatre cuirs étudiés.

## 2 Influence des conditions de fabrication du cuir sur la formation de chrome hexavalent

Une première approche des bonnes et des mauvaises pratiques a été succinctement abordée dans l'étude précédente (partie 1) et a permis de démontrer l'influence de certaines conditions de fabrication du cuir sur la quantité de chrome hexavalent qui se forme au cours du temps. En effet, les résultats de vieillissement obtenus sur les cuirs A, B, C et D ont montré que les cuirs ont des comportements différents et réagissent de manière erratique à la température, à l'humidité relative et particulièrement à la lumière.

Cette deuxième partie propose de compléter cette étude et d'identifier, au sein du processus de transformation de la peau en cuir, les opérations qui facilitent l'évolution du chrome trivalent en chrome hexavalent au contact des facteurs environnementaux. L'objectif est de hiérarchiser les recommandations évoquées dans la littérature en les testant individuellement afin de déterminer les étapes de fabrication les plus critiques dans la formation de chrome hexavalent.

A ce jour, de nombreuses études ont été menées et ont fait l'objet de publications scientifiques sur les bonnes pratiques de fabrication. Aucun de ces travaux ne donne une recette de fabrication universelle pour limiter totalement la présence de chrome hexavalent. Cependant, ils recommandent un certain nombre de bonnes pratiques de fabrication du cuir à respecter pour limiter l'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent. Ces recommandations sont classées dans l'ordre chronologique du processus de fabrication.

| Pendant le processus de tannage                           |
|---|
| (Utiliser des agents de tannage de bonne qualité)<br>[60] |
| Réaliser des rinçages en fin de tannage<br>[54] [79] [81] |
| Effectuer un mûrissement après tannage [54]               |

| Pendant l'étape du corroyage   |
|--|
| (Eviter l'utilisation d'agent oxydant après le tannage pour blanchir les cuirs)  |
| Utiliser un tanin végétal en retannage<br>[54] [61] [58] [79] [60] [80] [81]   |
| Limitier ou éviter l'ammoniaque pour la pénétration des colorants lors de la teinture<br>[54] [58] [79] [60]           |
| Eviter l'utilisation des huiles de nourriture insaturées pour la nourriture<br>[54] [61] [52] [53] [77] [58] [79] [60] |
| Réaliser des rinçages lors du corroyage [54] [80] [81]<br>(retannage/ nourriture/teinture)                             |
| Finir le processus de fabrication à un pH compris entre 3,5 et 4<br>[60] [81]  |

| Pendant le finissage                                     |
|--|
| (Ne pas utiliser de pigments à base de chromate)<br>[60] |

Les recommandations entre parenthèse ne sont pas testées dans la suite de cette étude car aujourd’hui elles ne présentent plus de risques. En effet, les sels de chrome présents dans le commerce sont de meilleure qualité et sont garantis sans présence de chrome hexavalent. La commercialisation des pigments à base de chromate est interdite sur le marché et le blanchissement des cuirs à l’aide d’agents oxydants est quant à lui rarement pratiqué dans les tanneries. Concernant l’utilisation d’un tanin végétal en retannage, cette pratique sera illustrée dans la partie des produits préventifs (partie 3).

Ainsi, six conditions de fabrication sont testées de façon indépendante afin d’évaluer l’impact de chacune sur la formation de chrome hexavalent. Les différents essais sont résumés dans le tableau 25, avec l’indication « ✓ » pour les paramètres qui suivent les bonnes pratiques de fabrication qui ne favorisent pas la formation de chrome hexavalent et le symbole « ✗ » pour les paramètres susceptibles de la favoriser. Un essai regroupant toutes les meilleures conditions de fabrication (essai n°1) et à l’inverse un essai cumulant toutes les mauvaises pratiques sont préparés (essai n°8). L’essai n°2 permet d’évaluer l’influence du rinçage à la fin du tannage, l’essai n°3 permet de tester l’effet du mûrissement, l’essai n°4 permet de vérifier l’influence des rinçages lors des étapes de corroyage et ainsi de suite.

| N° essai   | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Réaliser des rinçages en fin de tannage                          | ✓ | ✗ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ |
| Effectuer un mûrissement après tannage                           | ✓ | ✓ | ✗ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ |
| Réaliser des rinçages lors du corroyage                          | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ |
| Ne pas utiliser d’ammoniaque lors du corroyage                   | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ | ✓ | ✓ | ✗ |
| Ne pas utiliser de nourriture oxydable lors du corroyage         | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ | ✓ | ✗ |
| Finir le processus de fabrication à un pH compris entre 3,5 et 4 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ | ✗ |

Tableau 25 : Différents essais de fabrication du cuir

Ces essais sont réalisés sur deux types de peau, le veau et le mouton. Huit cuirs de veau et huit cuirs de mouton ont donc été élaborés selon les recettes de fabrication suivantes. Les détails des formules sont présentés dans la partie expérimentale en partie 1.2.

## 2.1 Influence des conditions de fabrication à l'instant $t_0$

Les huit cuirs de veau et de mouton, ainsi préparés, sont analysés immédiatement en sortie de fabrication à l'instant  $t_0$ . Les résultats des cuirs de veau et des cuirs de mouton sont regroupés dans la figure 40.

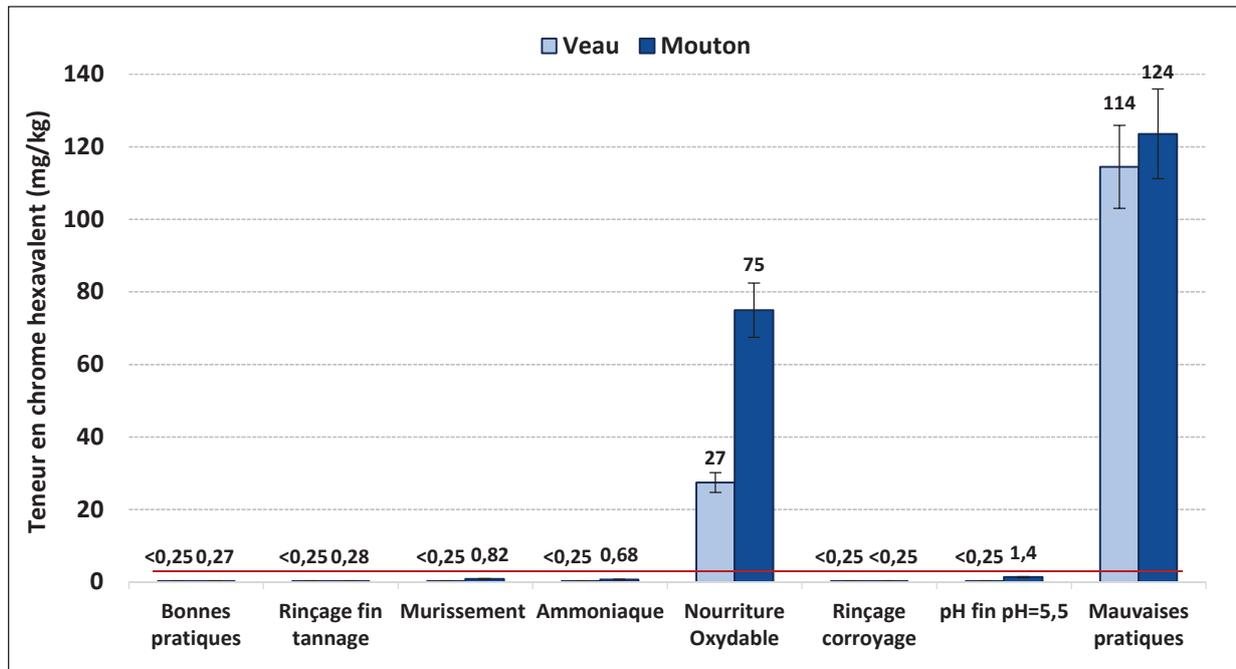


Figure 40 : Teneur en chrome hexavalent dans les cuirs de mouton pour chaque essai à  $t_0$  (mg/kg)

D'après la figure 40, les bonnes pratiques de fabrication et les cinq mauvaises pratiques (absence de rinçage de fin de tannage, absence de mûrissement après tannage, utilisation d'ammoniaque, absence de rinçage lors du corroyage et pH de fin de fabrication élevé), prises individuellement, n'ont pratiquement pas généré de chrome hexavalent à l'instant  $t_0$ .

En revanche, les fortes teneurs en chrome hexavalent démontrent l'impact prépondérant des nourritures oxydables (en l'occurrence, l'huile de saumon insaturée avec un indice d'iode de 140) sur la formation de chrome hexavalent. De même, le cumul de toutes les mauvaises pratiques conduit à des teneurs en chrome hexavalent très élevées, indiquant une synergie lorsque tous les mauvaises pratiques sont additionnées, d'où la nécessité de maîtriser tous les paramètres lors de la fabrication du cuir. Malgré des teneurs plus élevées sur les cuirs de mouton (certainement liées à la structure de fibres plus lâches), il est important de noter que les tendances sont identiques pour les deux types de peau.

## 2.2 Vieillissement naturel du cuir

Dans un deuxième temps, des vieillissements naturels à la tannerie sont proposés pour les 8 cuirs de veau et les 8 cuirs de mouton. Cette étude de vieillissement est limitée dans le temps (3 mois) par rapport à l'étude précédente (1 ans). L'objectif est de suivre succinctement l'influence des conditions de fabrication sur la formation du chrome hexavalent au cours de temps afin de dégager des premières tendances.

De plus, dans l'optique de confirmer l'impact prépondérant de la lumière sur la formation de chrome hexavalent (partie 1), les cuirs sont coupés dans la longueur en deux morceaux : la première moitié du cuir est recouverte d'une bâche noire pour réaliser un vieillissement sans lumière et l'autre moitié est entreposée telle quelle et soumise à la lumière indirecte du jour (figure 41).



Figure 41 : Vieillissement naturel à la tannerie avec et sans lumière du jour

Remarque : la température et l'humidité relative de la tannerie sont suivies à l'aide d'un enregistreur de données pendant les 3 mois de vieillissement (1 relevé par heure). Toutes les mesures sont présentées en annexe 8.

La figure 42 décrit l'évolution de la teneur en chrome hexavalent dans les cuirs de veau après trois mois de vieillissement sans lumière et avec lumière du jour. La teneur en chrome hexavalent mesurée à l'instant  $t_0$  est insérée sur la figure. Pour des raisons d'échelle et de clarté, le cuir contenant la nourriture oxydable et

le cuir regroupant les mauvaises pratiques sont traités séparément en figure 43. Les résultats sur les cuirs de mouton sont résumés en annexe 9.

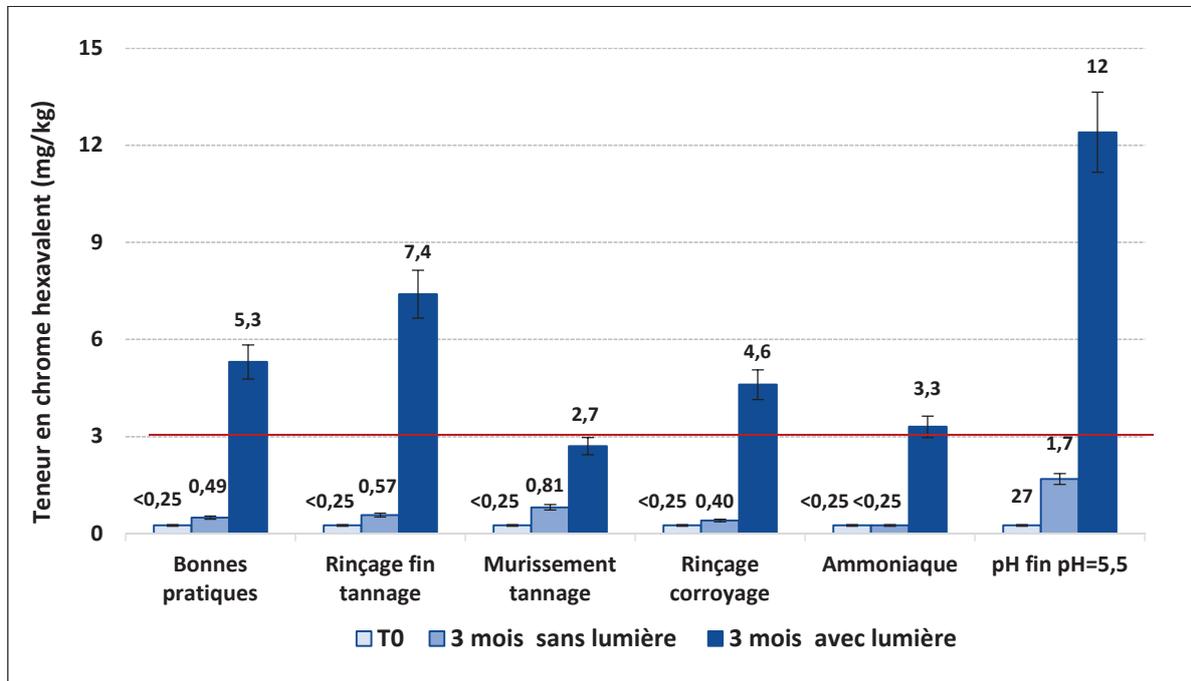


Figure 42 : Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de veau après 3 de mois de vieillissement naturel à la tannerie

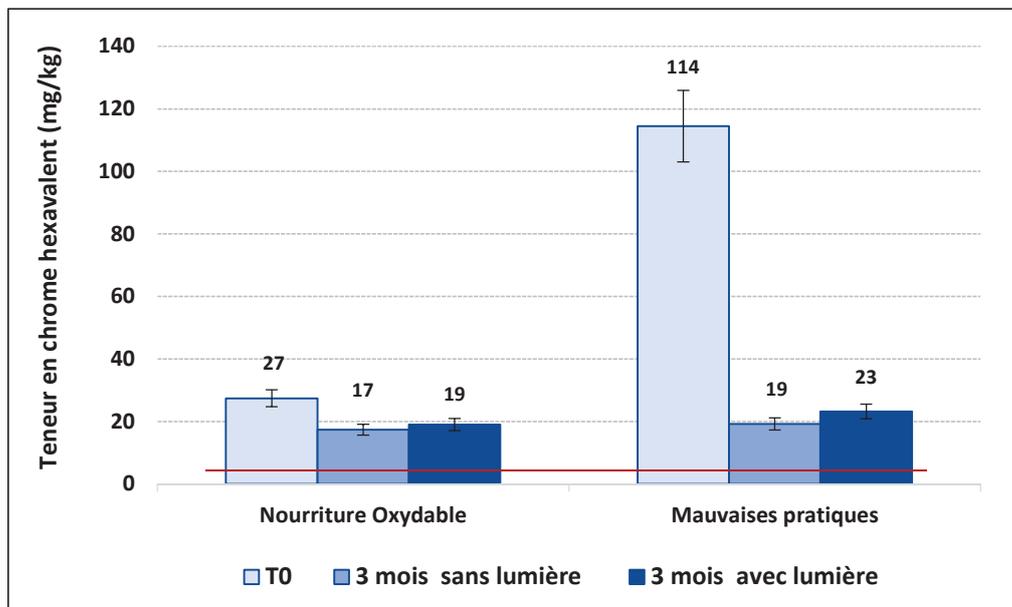


Figure 43 : Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de veau après 3 de mois de vieillissement naturel à la tannerie

La figure 42 permet de mettre en évidence que la teneur en chrome hexavalent n'évolue pas après 3 mois de vieillissement naturel en absence de lumière. En revanche, l'introduction de celle-ci a généré d'importantes quantités de chrome hexavalent pour la totalité des cuirs, avec des teneurs supérieures à 3 mg/kg. Les bonnes pratiques de fabrication permettent de faire un cuir sans chrome hexavalent à l'instant  $t_0$  mais ce cuir développe rapidement du chrome hexavalent lorsque la lumière est présente. Le respect de toutes les bonnes pratiques ne semble donc pas suffisant pour fabriquer un cuir exempt de chrome hexavalent dans le temps. De plus, la fin des opérations humides à pH élevé semble être l'un des paramètres le plus influent (12 mg/kg).

D'après la figure 43, l'impact prépondérant des nourritures oxydables et du cumul des mauvaises pratiques sur la formation de chrome hexavalent est, de nouveau, souligné. En revanche, la quantité de chrome hexavalent de ces 2 cuirs baisse significativement au bout de 3 mois de vieillissement naturel (avec et sans lumière), mais reste néanmoins largement supérieure au 3 mg/kg. Le relevé de température et d'humidité relative (annexe 8) n'a pas permis d'établir de corrélation avec cette variation, qui reste aujourd'hui inexplicée.

Pour les cuirs de mouton, les résultats en annexe 9 montrent les mêmes tendances avec des teneurs plus élevées en chrome hexavalent. Cependant, au bout du 3<sup>ème</sup> mois de vieillissement naturel en présence de lumière, les cuirs affichent des concentrations décuplées (> 40 mg/kg) pour tous les cas de figure (hors le cuir avec la nourriture oxydable et le cuir avec les mauvaises pratiques). Cette forte augmentation d'un mois à l'autre n'est pas expliquée ; aucune hausse de température, aucune diminution d'humidité et aucune surexposition aux lumières significatives n'ont été constatées.

### 2.3 Vieillissement artificiel du cuir

Afin de vérifier la pertinence de la méthode de vieillissement artificiel définie précédemment comme la plus rapide et la plus représentative du vieillissement naturel, cette méthode (40°C – 20% HR – UV – 24h) a été appliquée sur chaque cuir à l'instant  $t_0$ , puis a été comparée au vieillissement naturel à la lumière, cette fois-ci sur 3 mois, pour observer les premières tendances. En parallèle, le vieillissement pressenti par la future norme (80°C – <10% HR – 24h) a aussi été réalisé pour comparaison. Les résultats sont présentés dans la figure 44.

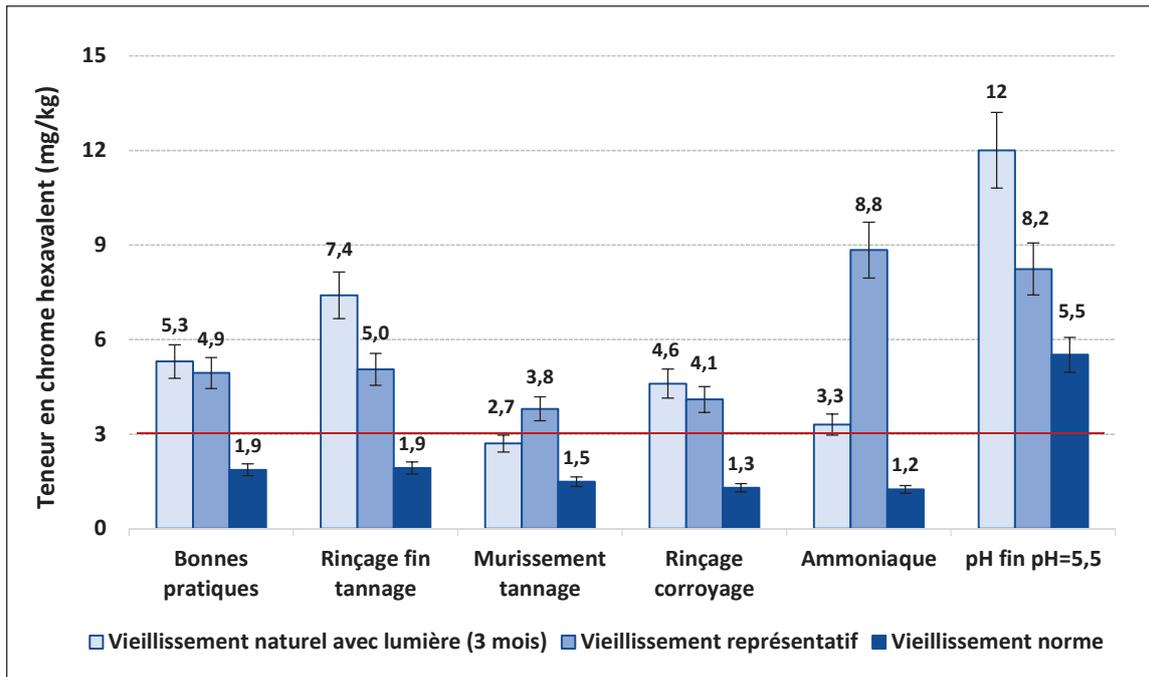


Figure 44 : Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de veau après vieillissement artificiel

Dans la figure 44, les résultats du vieillissement artificiel défini dans ce travail sont comparables aux valeurs du vieillissement naturel, ce qui valide la pertinence de la méthode de vieillissement quel que soit le cuir. Par ailleurs, le vieillissement pressenti par la norme sous-évalue, de nouveau, la quantité de chrome hexavalent formée.

Plusieurs remarques peuvent être effectuées sur cette étude :

- Du fait de la baisse du taux de chrome hexavalent non expliquée en partie 2.2, les vieillissements artificiels du cuir de veau contenant la nourriture oxydable et le cuir regroupant les mauvaises pratiques ne sont pas traités dans cette partie.
- De plus, étant donnée la forte augmentation d'un mois à l'autre non expliquée sur les cuirs de mouton, il est difficile de rapprocher l'une des deux méthodes de vieillissement artificiel avec le vieillissement naturel à la lumière étant donné les fortes teneurs observées (annexe 10). En revanche, encore une fois, le vieillissement de la future norme est moins sévère que le vieillissement défini dans ce travail.

## 2.4 Conclusions

Ces essais ont permis de mettre en évidence l'influence des pratiques de fabrication sur la formation du chrome hexavalent dans les cuirs. Ainsi, cette étude a souligné l'impact prépondérant de l'utilisation de nourriture oxydable (huile insaturée) et l'effet plus mineur de la fin des opérations de corroyage à pH élevé

sur la formation de chrome hexavalent. Un effet de synergie a également été souligné lorsque toutes les mauvaises pratiques sont additionnées. La nécessité de maîtriser tous les étapes de fabrication est donc essentielle.

Enfin, au travers des diverses opérations de vieillissement, l'effet de la lumière sur la formation de chrome hexavalent a largement été démontré, même sur le cuir respectant toutes les bonnes pratiques de fabrication. Il est donc indispensable de trouver des solutions préventives pour limiter la formation de chrome hexavalent.

### 3 Prévention du chrome hexavalent dans le cuir

#### 3.1 Produits préventifs

Les études bibliographiques évoquées précédemment dont celle de Dieter Graf [54], synthétisée dans le tableau 26, ont montré l'effet positif du retannage à l'aide de tanins végétaux tels que la Tara, le Mimosa, le Quebracho et bien d'autres. Ces substances naturelles phénoliques très utilisées dans la filière du cuir semblent limiter efficacement la formation de chrome hexavalent.

| Retannage      | Chrome hexavalent après vieillissement thermique (85°C - 16h) (mg/kg) |
|----------------|---|
| 0,5% Mimosa    | 14  |
| 2 % Minosa     | Non détecté   |
| 0,5% Tara      | 12  |
| 2% Tara        | Non détecté   |
| 0,5% Quebracho | 14  |
| 2% Quebracho   | Non détecté   |

Tableau 26 : Extrait de la publication [1] du tableau VIII « Influence des tanins végétaux sur la formation de chrome (VI) dans des cuirs tannés au chrome après traitement thermique »

De plus, les fabricants de produits chimiques commercialisent un panel de produits dit « antioxydants » pour la prévention du chrome hexavalent dans le cuir. Les produits préventifs les plus utilisés par les tanneurs et les mégissiers français sont expérimentés dans la suite de ce travail.

Dans cette étude, six produits préventifs sont expérimentés individuellement. Dans le tableau 27, ils sont classés en trois familles en fonction des différents stades de leur ajout lors des opérations de corroyage. La composition de ces produits préventifs n'est pas connue, seules les propriétés antioxydantes de l'acide ascorbique sont identifiées pour le Sellasol C6 et le Trupofix SA-2.

| N° famille | Etapes d'introduction      | Produits préventifs  |
|------------|----------------------------|--|
| 1          | Retannage                  | Tara   |
| 2          | Nourriture                 | Contriapon AO  |
| 3          | En fin de processus humide | Sellasol C6<br>Trupofix SA-2<br>Métabisulfite de soude<br>Actil ECO6 |

Tableau 27 : Différentes familles des produits préventifs

Ces produits préventifs sont testés sur deux cuirs, un cuir de mouton avec les bonnes pratiques et un cuir de mouton avec nourriture oxydable. Pour ces expériences, la peau de mouton est préférée parce que celle-ci génère plus de chrome hexavalent que le cuir de veau (fibres plus lâches). Par ailleurs, les résultats de l'étude précédente tendent à prouver que cette peau est plus sensible aux facteurs environnementaux. Le protocole de fabrication est disponible dans le chapitre expérimental 5 en partie 1.3.

Dans le cas du cuir de mouton avec nourriture oxydable, plusieurs cuirs de mouton ont été préparés à l'aide de quantités croissantes d'huile de saumon insaturée (de 0 à 3,5%), dans le but de fabriquer un cuir à 10 mg/kg de chrome hexavalent plus représentatif des cuirs du marché. La courbe expérimentale est présentée en annexe 11. Ainsi, un cuir contenant 1,5 % d'huile de saumon insaturée est préféré pour la suite d'étude (avec une teneur en chrome hexavalent à 11,2 mg/kg).

Pour tester rapidement l'action de ces produits sur la formation de chrome hexavalent, les cuirs sont vieillis selon deux conditions de vieillissement artificiel, la plus représentative du vieillissement naturel (40°C – 20% HR – UV – 24h) et celle préconisée par la prochaine norme (80°C - <10% HR - 24h).

Les figures 45 et 46 décrivent respectivement le cuir respectant les bonnes pratiques et le cuir avec 1,5 % de nourriture oxydable, préparés en incorporant individuellement les six produits préventifs. Pour comparer l'effet de chacun, les valeurs du cuir sans l'ajout de produits préventifs sont insérées au début de chaque figure.

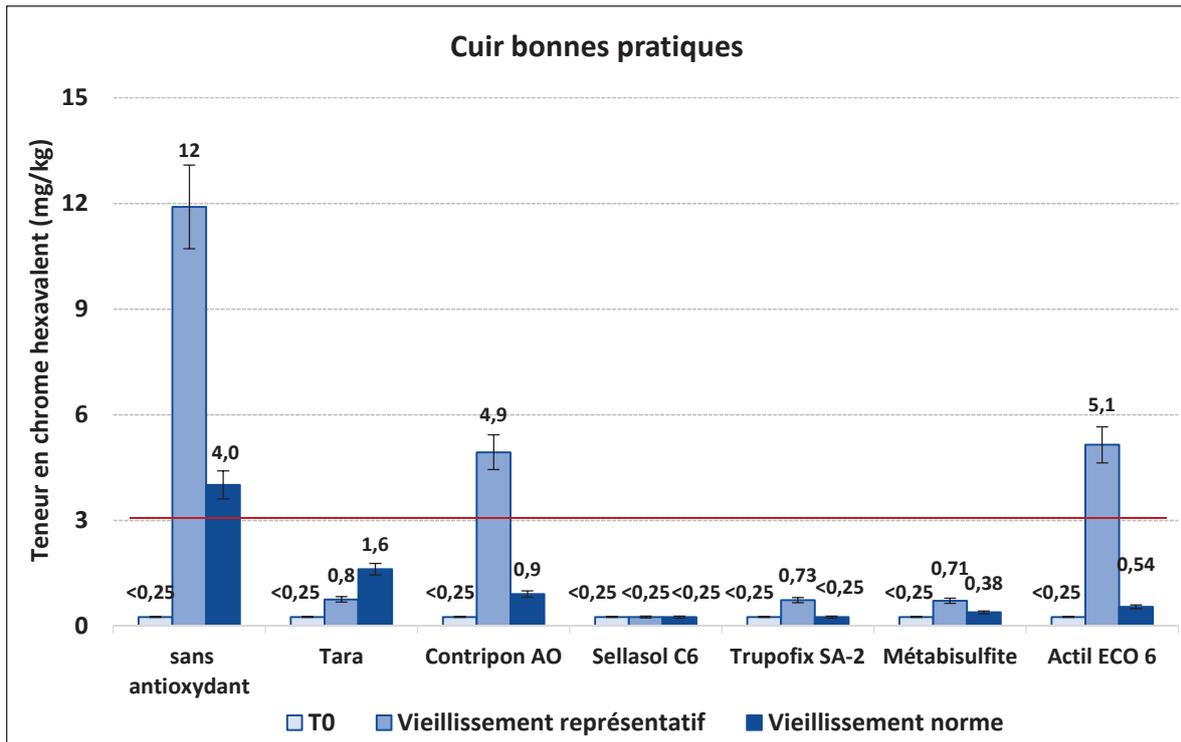


Figure 45 : Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de mouton pour chaque produit préventif testé

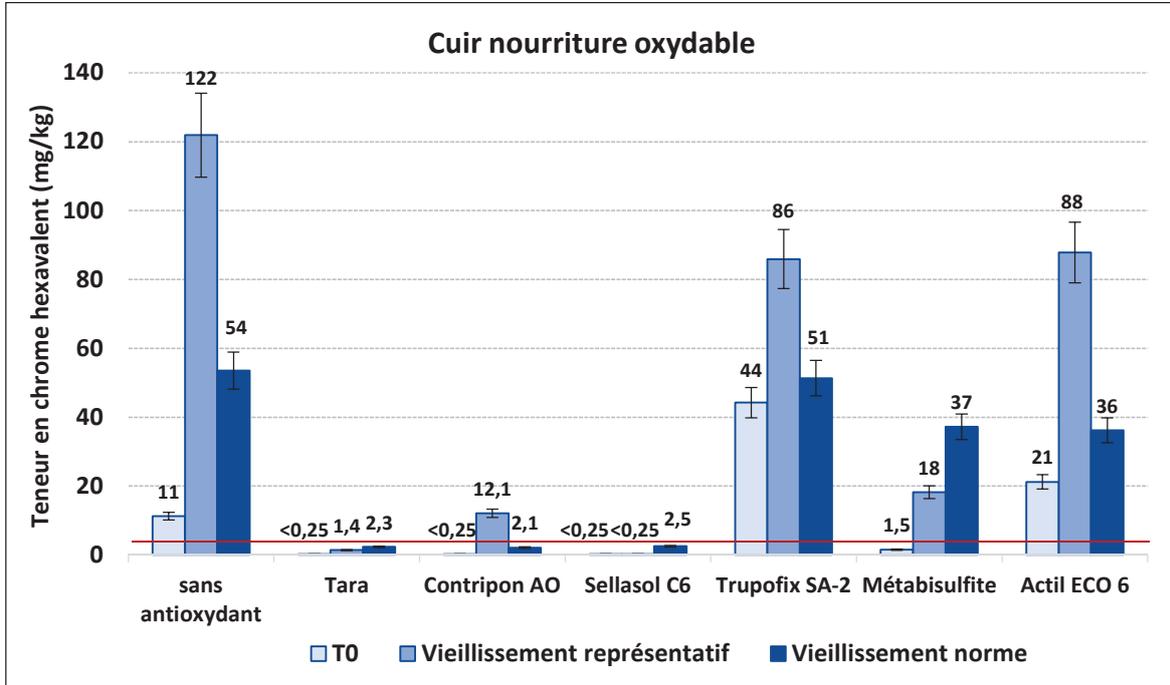


Figure 46 : Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de mouton pour chaque produit préventif testé

Influence des produits préventifs sur le cuir avec les bonnes pratiques après vieillissement artificiel

A partir d'un cuir respectant les bonnes pratiques de fabrication (figure 45), la majorité des produits préventifs permet d'obtenir un cuir conforme à la législation européenne ( $< 3\text{mg/kg}$ ), même après vieillissement artificiel. En revanche, après le vieillissement représentatif à la lumière, l'efficacité du Contripon AO et de l'Actil ECO6 est limitée et ne parvient pas à bloquer complètement la formation de chrome hexavalent.

Influence des produits préventifs sur le cuir avec la nourriture oxydable après vieillissement artificiel

La même expérience est réalisée sur le cuir contenant 1,5% d'huile de saumon insaturée (figure 46). Sur un cuir initialement contaminé au chrome hexavalent, l'efficacité des produits préventifs est beaucoup plus variable. A l'instant  $t_0$ , l'emploi de la Tara, du Contripon AO, du Sellasol C6 et du Métabisulfite permet de limiter temporairement la formation de chrome hexavalent même si le processus de fabrication est initialement défectueux. Cependant, leur efficacité est beaucoup plus contrastée selon les conditions de vieillissement appliquées ; seule l'utilisation de la Tara et du Sellasol C6 permet d'obtenir un cuir inférieur aux 3 mg/kg autorisés.

### 3.2 Association des produits préventifs

L'action des produits préventifs sur la formation de chrome hexavalent a été testée individuellement dans l'étude précédente. Cependant, certains tanneurs et mégissiers n'hésitent pas à mixer ces produits préventifs afin d'augmenter leur efficacité.

Ainsi, les trois familles de produits préventifs sont mixées entre elles (le fait d'associer des produits d'une même famille n'apporte rien). Comme précédemment, les essais sont réalisés seulement sur des cuirs de mouton suivant les formules des bonnes pratiques et de nourriture oxydable à 1,5%.

Les résultats bruts obtenus pour chaque association de produits préventifs sont présentés en annexe 12. Le tableau 28, ci-dessous, récapitule l'efficacité de chacun à l'instant  $t_0$ , puis après vieillissement représentatif ( $V_{\text{représentatif}}$ ) et vieillissement pressenti de la norme ( $V_{\text{norme}}$ ).

| Familles  | Produits préventifs                          | Cuir bonnes pratiques |                            |                    | Cuir nourriture oxydable |                            |                    |
|-----------|--|-----------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------|
|           |  | t <sub>0</sub>        | V <sub>représentatif</sub> | V <sub>norme</sub> | t <sub>0</sub>           | V <sub>représentatif</sub> | V <sub>norme</sub> |
| -         | Sans produits                                | ✓                     | ✗                          | ✗                  | ✗                        | ✗                          | ✗                  |
| 1         | Tara   | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✓                          | ✓                  |
| 2         | Contripon AO                                 | ✓                     | ✗                          | ✓                  | ✓                        | ✗                          | ✓                  |
| 3         | Sellasol C6                                  | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✓                          | ✓                  |
| 3         | Trupofix SA-2                                | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✗                        | ✗                          | ✗                  |
| 3         | Métabisulfite de soude                       | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✗                          | ✗                  |
| 3         | Actil ECO6                                   | ✓                     | ✗                          | ✓                  | ✗                        | ✗                          | ✗                  |
| 1 + 2     | Tara + Contripon AO                          | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✓                          | ✓                  |
| 1 + 3     | Tara + Sellasol C6                           | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✓                          | ✓                  |
| 1 + 3     | Tara + Trupofix SA-2                         | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✓                          | ✓                  |
| 1 + 3     | Tara + Métabisulfite de soude                | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✓                          | ✓                  |
| 1 + 3     | Tara + Actil ECO6                            | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✓                          | ✓                  |
| 2 + 3     | Contripon AO + Sellasol C6                   | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✓                          | ✓                  |
| 2 + 3     | Contripon AO + Trupofix SA-2                 | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✓                          | ✓                  |
| 2 + 3     | Contripon AO + Métabisulfite de soude        | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✗                          | ✓                  |
| 2 + 3     | Contripon AO + Actil ECO6                    | ✓                     | ✗                          | ✓                  | ✓                        | ✗                          | ✓                  |
| 1 + 2 + 3 | Tara + Contripon AO + Sellasol C6            | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✓                          | ✓                  |
| 1 + 2 + 3 | Tara + Contripon AO + Trupofix SA-2          | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✓                          | ✓                  |
| 1 + 2 + 3 | Tara + Contripon AO + Métabisulfite de soude | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✓                          | ✓                  |
| 1 + 2 + 3 | Tara + Contripon AO + Actil ECO6             | ✓                     | ✓                          | ✓                  | ✓                        | ✓                          | ✓                  |

✓ : chrome hexavalent < 3 mg/kg ✗ : chrome hexavalent > 3 mg/kg

Tableau 28 : Association des différentes catégories de produits préventifs

### 3.3 Conclusions

L'utilisation de produits préventifs est indispensable pour limiter la formation de chrome hexavalent dans le cuir. Les six produits testés individuellement montrent des efficacités assez variables en fonction de la qualité initiale du cuir et des conditions de vieillissement appliquées. Néanmoins, l'utilisation de la Tara en retannage végétal et l'ajout du Sellasol C6 en fin de fabrication du cuir semblent être la meilleure solution

préventive pour limiter durablement la formation du chrome hexavalent, et ce quel que soit le cuir étudié. Lorsque les antioxydants sont associés entre eux, la teneur en chrome hexavalent est globalement bien maîtrisée même sur un cuir initialement contaminé.

#### 4 Finition du cuir

La totalité de l'étude précédente a été réalisée sur des cuirs tout justes sortis de corroyage. Ces cuirs sont donc non finis.

A la fin des opérations de corroyage, le cuir possède toutes ses propriétés structurelles définitives (souplesse, épaisseur, densité de fibre...) mais est très rarement commercialisé en l'état. Une ultime étape de finissage est réalisée sur la surface du cuir dans le but d'uniformiser les cuirs issus de la production, de parfaire leur esthétique visuelle et de leurs apporter une protection [2,5].

Il existe trois types de finissage illustrés dans la figure 47 :

- La finition *aniline* est utilisée pour conserver l'état naturel des plus beaux cuirs (sans défaut), en traitant la surface d'origine du cuir à l'aide d'une fine couche de résine transparente de faible épaisseur (5 à 15 microns). Ce type de cuir est très fragile et demande un soin particulier.
- La finition *semi-aniline* recouvre le cuir d'une couche de pigment très légèrement opaque et d'une fine couche transparente. Ce finissage plus épais (20 à 50 microns) est utilisé pour cacher les petits défauts de la peau et la protéger. Le cuir semi-aniline est plus utilisé que le cuir aniline car il est beaucoup moins fragile et à une plus grande résistance à l'eau.
- La finition *pigmentée* recouvre la surface du cuir de couches de pigments opaques. Le film épais (d'épaisseur de 20 à plus de 100 microns) masque les grosses imperfections de la peau et permet une utilisation intensive du cuir.

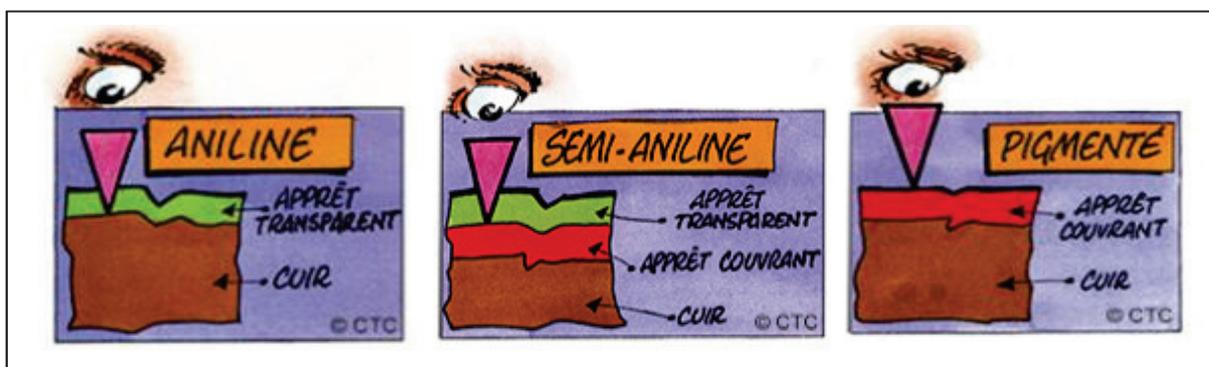


Figure 47 : Les trois types de finissage du cuir [5]

Le but de cette étude est de montrer l'influence des différents finissages sur la formation de chrome hexavalent. Pour cela, les formulations, décrites dans la partie 1.4 du chapitre 5, ont été appliquées à la surface d'un cuir de mouton (par spray) ayant été élaboré suivant les bonnes pratiques de tannage. Une résine acrylique et une résine polyuréthane sont testées pour incorporer les colorants et les pigments.

Selon la même démarche que précédemment, les cuirs finis sont analysés à l'instant  $t_0$ , puis après les deux vieillissements artificiels (vieillessement représentatif et vieillissement de la norme). La figure 48 présente les résultats obtenus pour le finissage acrylique.

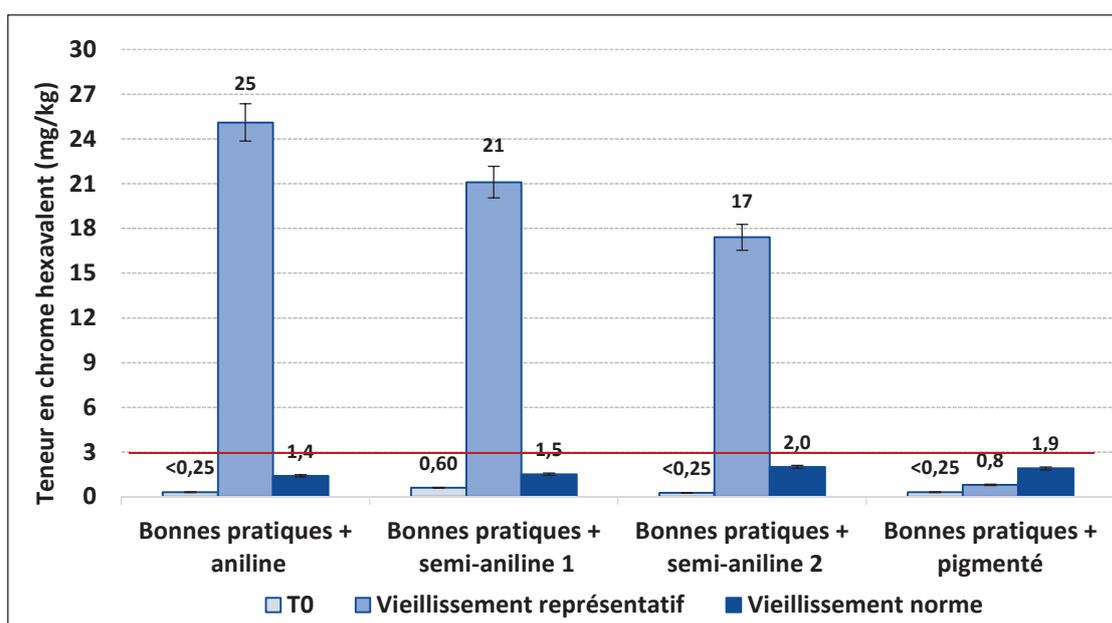


Figure 48 : Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de mouton finis (acrylique) après vieillissement artificiel

D'après la figure 48, le vieillissement thermique est équivalent pour les 4 cuirs finis avec des teneurs en chrome hexavalent autour de 2 mg/kg quel que soit le finissage appliqué. Une fois de plus, le vieillissement proposé dans ce travail génère d'importantes quantités de chrome hexavalent. Cependant, la teneur en chrome hexavalent diminue en fonction de l'épaisseur du finissage, jusqu'à ne plus en générer pour le cuir recouvert d'un finissage pigmenté. Dans ce dernier cas, les deux vieillissements artificiels sont même comparables.

En conclusion, le finissage à la surface du cuir crée un film de protection qui bloque les effets de la lumière et limite la réaction des rayons lumineux sur la formation de chrome hexavalent. Plus cette couche de protection est compacte et épaisse, plus l'influence de la lumière est faible. La même expérience a été menée avec un finissage à base de polyuréthane en annexe 13. Les observations sont identiques.

## 5 Produits finis

Après sa fabrication, le cuir a encore un long chemin à parcourir : de son transport à sa transformation en article de cuir, de sa commercialisation à l'utilisation par le consommateur. À ce jour, aucune étude n'a été référencée sur cette traçabilité. Ainsi pour compléter ce projet, cette dernière partie propose de suivre la teneur en chrome hexavalent dans le cuir tout au long de son cycle de vie. Cette étude est menée sur deux articles de cuir, le sac à main et les chaussures.

### 5.1 Sacs à main

#### Fabrication des sacs à main

Grâce à la collaboration d'un maroquinier français, huit sacs à main modèle femme ont été fabriqués à l'aide de deux cuirs. Les quatre premiers sacs à main ont été réalisés à l'aide d'un cuir E de bonne qualité utilisé par le maroquinier (<0,25 mg/kg). Les quatre autres sacs ont été fabriqués à partir d'un cuir F légèrement contaminé choisi dans un grand nombre de cuirs tannés au chrome (2,2 mg/kg). La recette de fabrication de ces cuirs n'est pas connue.

Les étapes de fabrication d'un sac à main sont très variées selon le produit final souhaité [82-84]. L'annexe 14 décrit les étapes de fabrication des sacs étudiés.

#### Cycle de vie du cuir

Cette étude propose de mesurer la teneur en chrome hexavalent du cuir à différentes étapes de sa vie. L'influence des étapes de fabrication est évaluée en testant le chrome hexavalent avant et après la fabrication du sac. Ensuite, deux modes de stockage du produit fini sont testés. Les sacs ont été entreposés deux mois dans un carton dans la plateforme climatisée du maroquinier avant d'être expédiés à CTC et deux autres sacs ont été déposés devant une fenêtre afin de simuler les conditions réelles d'une vitrine de magasin. Enfin, l'impact de l'utilisation de l'article par le consommateur est évalué après deux mois d'essai au porté. Les différentes étapes du cycle de vie d'un cuir sont résumées en annexe 15.

#### Résultats et interprétations

Les résultats de chaque étape du cycle de vie des cuirs E et F sont détaillés en tableau 29.

| Etapas | Prélèvements   | CUIR E   |                  | CUIR F           |                  |
|--------|--|----------|------------------|------------------|------------------|
|        |  | Poignées | Rabat            | Poignées         | Rabat            |
| 1      | Cuir avant fabrication   | < 0,25   |                  | 2,2 ± 0,2        |                  |
| 2      | Sac après fabrication  | < 0,25   | < 0,25           | 2,1 ± 0,2        | 2,2 ± 0,2        |
| 3a     | Sac après 2 mois de stockage dans la plateforme du maroquinier | < 0,25   | < 0,25           | 2,0 ± 0,2        | 1,9 ± 0,2        |
| 3b     | Sac après 2 mois de stockage devant fenêtre                    | < 0,25   | <b>1,1 ± 0,1</b> | <b>4,9 ± 0,5</b> | <b>4,2 ± 0,4</b> |
| 4      | Sac après 2 mois de porté                                      | < 0,25   | <b>2,1 ± 0,2</b> | 2,1 ± 0,2        | 2,4 ± 0,2        |

Tableau 29 : Résultats du cycle de vie du cuir des sacs à main

Les étapes de fabrication du sac à main (étape 2) n'ont pas influencé la formation de chrome hexavalent pour les deux types de cuir. La conception du sac (annexe 14) n'apporte pas de contraintes excessives au cuir telles que la chauffe du cuir et l'utilisation de colle, ce qui confirme ces résultats. Après deux mois de stockage dans la plateforme du maroquinier (étape 3a), la teneur en chrome n'a également pas évolué. Le stockage des cuirs dans un carton à l'abri de la lumière et à température ambiante n'a pas eu d'impact sur la formation de chrome hexavalent. En revanche, le stockage des sacs à main devant la fenêtre a influencé la formation de chrome hexavalent (étape 3b). Dans ces conditions, le cuir E génère du chrome hexavalent sur le rabat du sac mais reste inférieur à la limite de restriction autorisée (<3mg/kg) alors que la teneur en chrome hexavalent du cuir F double sur les deux composants du sac à main, et devient ainsi non conforme. Enfin, après deux mois d'utilisation du sac à main (étape 4), le cuir E développe également du chrome hexavalent sur le rabat du sac mais reste conforme (<3mg/kg) alors que la teneur du cuir F n'évolue pas.

Le cuir E de bonne qualité a généré du chrome hexavalent sur le rabat du sac après stockage devant la fenêtre et après porté par le consommateur. Cette variation non observée sur les poignées du sac porte à réflexion. Les échanges avec le maroquinier ont permis de soulever un point sensible : les poignées et les rabats du cuir E ont été prélevés dans le collet de la peau. L'hétérogénéité de la structure de peau (décrit dans le chapitre 3) est donc envisagée. Pour essayer de mieux comprendre le phénomène, trois prélèvements différents ont été réalisés sur le collet et sur le coupon du cuir E. Le cuir prélevé sur le coupon ne contient pas de chrome hexavalent (<0,25 mg/kg), contrairement aux fortes teneurs obtenues sur le collet de la peau (3 ± 0,3 mg/kg). L'origine de la contamination est donc difficile à déterminer. Il serait intéressant de reproduire l'expérience du sac à main à l'aide d'un morceau de cuir E prélevé dans le coupon de la peau.

L'étude sur le cuir F a permis, une fois de plus, de démontrer l'impact des conditions de stockage sur la formation de chrome hexavalent, lié aux facteurs environnementaux.

## 5.2 Chaussures

La fabrication d'une chaussure est une industrie de main d'œuvre complexe qui nécessite de nombreuses opérations pouvant dénombrer plus d'une centaine d'étapes. Grâce à la collaboration d'un fabricant français et d'un fabricant étranger (Chine), deux techniques de fabrication sont étudiées : le soudé et l'injecté [85-86].

Quelques notions de base sur la chaussure sont disponibles en annexe 16.

### Fabrication des chaussures soudées

Seules les étapes de fabrication susceptibles de favoriser la formation de chrome hexavalent sont décrites dans la suite de cette étude. Le détail de toutes les opérations est disponible en annexe 17.

La tige de la chaussure a été préalablement chauffée à 180°C pendant 3 minutes dans un four (figure 49A). La température en sortie de four était de 45°C pour le cuir de la tige et 55°C pour la première de montage. Après l'application de la colle sur la tige et sur la semelle (figure 49B), l'activation de la colle est effectuée dans les mêmes conditions de température (3 minutes pendant 180°C). L'assemblage de la tige et de la semelle a été réalisé à une pression de 25kg/cm<sup>2</sup> pendant 15 secondes (figure 49C). La chaussure soudée a été ensuite refroidie à -5°C pendant une durée de 9 minutes dans un tunnel réfrigérant (figure 49D). La température en sortie était de 10°C pour le cuir de la tige et 16°C pour la semelle. Une réactivation finale à 65°C pendant 5 secondes est réalisée avant de retirer la forme de la chaussure.

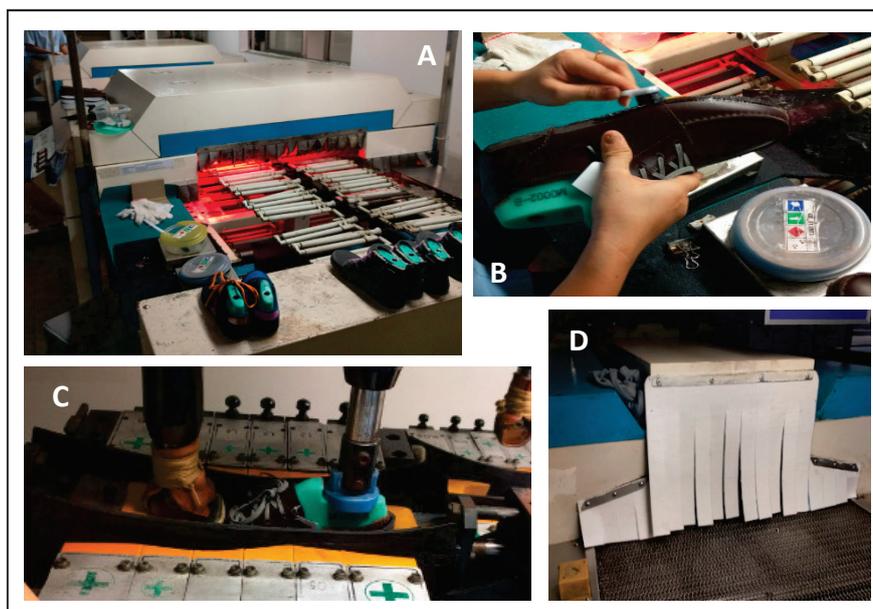


Figure 49 : Différentes opérations du montage soudé réalisées sur les chaussures de l'étude

#### Fabrication des chaussures injectées

Les détails du protocole de fabrication « injecté » n'ont pas pu être communiqués par le fabricant de chaussures. Les grandes lignes de la technique sont succinctement décrites : l'ensemble tige/première de montage, préalablement cousues, est monté sur forme et positionné dans un moule à creux. La matière plastique (PVC, caoutchouc, polyuréthane...) est chauffée et fluidifiée avant d'être « injectée » sous pression dans le moule de la semelle maintenu contre la tige.

#### Cycle de vie du cuir

Cette étude propose de mesurer la teneur en chrome hexavalent du cuir à différentes étapes de sa vie. L'influence du transport, des étapes de fabrication, de l'utilisation de la chaussure au porté est évaluée dans la suite de cette étude. Les différentes étapes du cycle de vie d'un cuir sont détaillées en annexe 18.

L'étude a été menée sur cinq cuirs différents, fournis par une tannerie italienne. La composition exacte de ces cuirs n'est pas connue, seulement les informations suivantes sont disponibles : les cuirs ont suivi le même protocole de fabrication mais possèdent des quantités variables de produits préventifs. Le cuir G ne contient pas de produit préventif. Le cuir H contient une faible quantité du produit préventif 1 et le cuir I contient ce même produit avec une plus forte quantité. Les cuirs J et K sont élaborés respectivement avec une faible et une forte quantité du produit préventif 2.

Résultats et interprétations

3 prélèvements (1 collet et 2 au croupon) sont réalisés sur chaque cuir et 3 zones d'échantillonnage sont réalisées sur la chaussure suivant la figure 50. Pour simplifier l'interprétation des données expérimentales, les résultats des chaussures soudées et des chaussures injectées sont respectivement synthétisés dans les tableaux 30 et 31. L'intégralité des résultats est disponible en annexe 19.

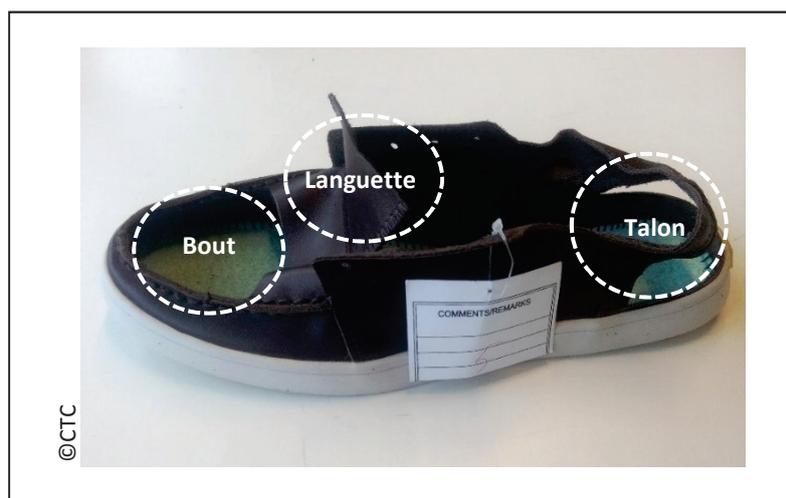


Figure 50 : Echantillonnage des chaussures

- Chaussures soudées

Le cuir G sans antioxydant contient des teneurs en chrome hexavalent assez élevées. Les cuirs H, I, J, K ne contiennent pas de chrome hexavalent quelle que soit la zone d'échantillonnage (<3 mg/kg). Les résultats des cuirs sont assez comparables entre les essais de la France et de la Chine ce qui signifie que le transport du cuir en containers (3 semaines) n'a pas eu d'impact sur la formation de chrome hexavalent.

Après fabrication des chaussures (paire n°1), tous les cuirs sont inférieurs à 3 mg/kg. Le processus de fabrication semble donc avoir limité la formation de chrome hexavalent, notamment pour le cuir G qui devient conforme à la législation européenne. Ces résultats sont inattendus car la majorité des opérations de fabrication des chaussures soudées, décrites précédemment, est réalisée à haute température (180°C). Seule l'étape de refroidissement est exempte de chaleur.

Après 15 jours d'utilisation au porté en France, la paire n°2 a généré ponctuellement du chrome hexavalent sur les cuirs G et I. Cette évolution est beaucoup plus marquée sur les cuirs de la paire n°3, excepté pour le cuir J qui reste conforme tout au long de l'essai au porté. L'utilisation des chaussures par le consommateur français semble donc avoir impacté la formation de chrome hexavalent. En revanche, toutes les chaussures

portées en Chine restent conformes à la législation européenne. Une hypothèse est formulée pour expliquer cette variation. Le climat tempéré de la France et les conditions météorologiques plus humides dans les pays asiatiques (climat tropical) ont pu influencer la formation de chrome hexavalent. Pour corroborer cette hypothèse, les chaussures portées en Chine seront à leur tour portées en France. Les essais ne pourront être présentés dans cette étude.

| Chaussures soudées   |   |              | Cuir G |   | Cuir H |   | Cuir I |   | Cuir J |   | Cuir K |   |
|--|---|--------------|--------|---|--------|---|--------|---|--------|---|--------|---|
| Etapes   | Essais  | Prélèvements | 1      | 3 | 1      | 3 | 1      | 3 | 1      | 3 | 1      | 3 |
| 1a   | A réception du cuir                               | Collet       | x      | x | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
|  |   | Croupon      | x      | x | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
|  |   | Croupon      | x      | x | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
| 2a   | Après fabrication des chaussures (Paire n°1)      | Bout         | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
|  |   | Languette    | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
|  |   | Talon        | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
| 3  | Après 15 jours d'utilisation au porté (Paire n°2) | Bout         | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
|  |   | Languette    | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
|  |   | Talon        | x      | ✓ | ✓      | ✓ | x      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
| 3  | Après 15 jours d'utilisation au porté (Paire n°3) | Bout         | x      | ✓ | x      | ✓ | x      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
|  |   | Languette    | x      | ✓ | ✓      | ✓ | x      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
|  |   | Talon        | x      | ✓ | x      | ✓ | x      | ✓ | ✓      | ✓ | x      | ✓ |
| <b>1 : laboratoire français n°1 (CTC Lyon) 3 : laboratoire chinois n°3 (CTC Dongguan)</b><br>✓ : chrome hexavalent < 3 mg/kg * : chrome hexavalent > 3 mg/kg |   |              |        |   |        |   |        |   |        |   |        |   |

Tableau 30 : Récapitulatif des résultats de chrome hexavalent dans le cuir tout au long de son cycle de vie, du cuir à l'utilisation des chaussures soudées en France et en Chine

- Chaussures injectées

Les résultats de chaque cuir sont comparables entre les deux laboratoires français. La teneur en chrome hexavalent n'évolue pas après fabrication des chaussures (paire n°1), ce qui indique que la technique de fabrication injectée n'a pas eu d'impact sur la formation de chrome hexavalent. Cependant, l'utilisation des chaussures a généré ponctuellement des quantités significatives de chrome hexavalent sur la majorité des cuirs. Pour confirmer cette tendance, les paires n°3 du laboratoire 1 ont été portées 15 jours supplémentaires (soit 30 jours au total). Dans ces conditions, la quasi-totalité des cuirs a une teneur supérieure au seuil de restriction de 3 mg/kg. Deux arguments sont avancés pour expliquer la formation de chrome hexavalent lors de l'utilisation des chaussures : le premier est relié aux facteurs

environnementaux, ce qui a été largement démontré dans les études précédentes ; le second concerne l'apport de chaleur fourni par le pied du consommateur.

| Étapes   | Chaussures injectées                              |              | Cuir G |   | Cuir H |   | Cuir I |   | Cuir J |   | Cuir K |   |
|--|---|--------------|--------|---|--------|---|--------|---|--------|---|--------|---|
|  | Essais  | Prélèvements | 1      | 2 | 1      | 2 | 1      | 2 | 1      | 2 | 1      | 2 |
| 1a   | A réception du cuir                               | Collet       | ✗      | ✗ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
|  |   | Croupon      | ✗      | ✗ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
|  |   | Croupon      | ✗      | ✗ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
| 2a   | Après fabrication des chaussures (Paire n°1)      | Bout         | ✗      | ✗ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
|  |   | Languette    | ✗      | ✗ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
|  |   | Talon        | ✗      | ✗ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
| 3  | Après 15 jours d'utilisation au porté (Paire n°2) | Bout         | ✗      | ✗ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
|  |   | Languette    | ✗      | ✗ | ✗      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
|  |   | Talon        | ✗      | ✗ | ✗      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ | ✓      | ✓ |
| 3  | Après 15 jours d'utilisation au porté (Paire n°3) | Bout         | -      | ✗ | -      | ✓ | -      | ✓ | -      | ✓ | -      | ✓ |
|  |   | Languette    | -      | ✗ | -      | ✓ | -      | ✗ | -      | ✓ | -      | ✓ |
|  |   | Talon        | -      | ✗ | -      | ✓ | -      | ✓ | -      | ✗ | -      | ✓ |
| 4  | Après 30 jours d'utilisation au porté (Paire n°3) | Bout         | ✗      | - | ✗      | - | ✗      | - | ✗      | - | ✓      | - |
|  |   | Languette    | ✗      | - | ✗      | - | ✗      | - | ✗      | - | ✓      | - |
|  |   | Talon        | ✗      | - | ✗      | - | ✗      | - | ✗      | - | ✗      | - |
| <b>1 : laboratoire français n°1 (CTC Lyon) 2 : laboratoire français n°2 (Saint Pierre Montlimart)</b><br>✓ : chrome hexavalent < 3 mg/kg ✗ : chrome hexavalent > 3 mg/kg |   |              |        |   |        |   |        |   |        |   |        |   |

Tableau 31 : Récapitulatif des résultats de chrome hexavalent dans le cuir tout au long de son cycle de vie, du cuir à l'utilisation des chaussures injectées en France

En complément, plusieurs remarques peuvent être effectuées sur les chaussures soudées et injectées:

- Les 5 cuirs et le deuxième pied de la paire n°1 soigneusement stockés en chambre froide pendant toute l'étude du porté n'ont pas évolué (étapes 1b et 2b de l'annexe 19).
- L'ajout des produits préventifs lors du processus de fabrication des cuirs H, I, J, K a temporairement bloqué la formation de chrome hexavalent. Cependant, leur efficacité est limitée après l'utilisation des chaussures par le consommateur, et ce même en présence de fortes quantités.

### **5.3 Conclusions**

Cette étude sur les articles finis a permis d'identifier des premières tendances sur la formation de chrome hexavalent à chacune des étapes du cycle de vie du cuir. A travers l'étude des sacs à main, le stockage devant la fenêtre simulant les conditions d'une vitrine a accentué la présence de chrome hexavalent dans le cuir. Pour les chaussures soudées, les étapes de fabrication ont limité la quantité de chrome hexavalent alors que celle-ci reste constante avant et après la réalisation des chaussures injectées. Enfin, l'utilisation des chaussures soudées et injectées a généré la formation de chrome hexavalent sur les cuirs étudiés, sans pouvoir clairement identifier son origine (facteurs environnementaux ? chaleur corporelle du consommateur ?). De plus, ces résultats sont à prendre avec précaution, du fait des conditions de fabrication des cuirs non connues et des nombreuses variables rentrées en jeu et parfois non « maîtrisées » tout au long de ce projet. Ainsi, une étude plus complète et approfondie est envisagée.



# **CONCLUSION GENERALE**



## **Conclusion Générale**

Ce travail de thèse, réalisé au sein du Comité professionnel de développement Cuir, Chaussure, Maroquinerie (CTC) en partenariat avec l'Institut des Sciences Analytiques (ISA), s'inscrivait dans le cadre de l'étude du chrome hexavalent dans les cuirs, allergène redoutable pour la filière du cuir et ses nombreux consommateurs.

Suite à la nouvelle réglementation concernant cette substance dangereuse dans l'Annexe XVI (règlement 301/2014), qui interdit la présence de chrome hexavalent à plus 3 mg/kg dans les articles de cuir, la filière du cuir a dû s'adapter en trouvant parfois des solutions alternatives pour assurer la conformité de leur produit.

L'objectif principal de ce travail était, à partir de la situation actuelle de la filière du cuir et des nombreuses études disponibles dans la littérature, de rationaliser ces études pour essayer de mieux appréhender la problématique du chrome hexavalent et ainsi dégager les grandes lignes permettant d'avoir un cuir sain et exempt de chrome hexavalent tout au long de sa durée de vie.

En raison de ce seuil de restriction très faible, le premier travail en chapitre 2 a été de mettre en place une méthode analytique fiable, sélective et rapide pour le dosage du chrome hexavalent dans le cuir. L'introduction de la chromatographie ionique avec dérivation post-colonne (en présence d'une colonne de protection à base de divinylbenzène) a largement fait ses preuves. Cette méthode propose l'analyse successive de plus de 150 extraits colorés à des teneurs de 0,25 mg/kg, en moins de 10 minutes avec une manipulation humaine minimale. Avec le soutien du CTC, l'utilisation de la chromatographie ionique vient très récemment (Février 2017) d'être approuvée par l'Union Européenne et devient la méthode de référence pour la détermination de la teneur en chrome hexavalent dans le cuir selon la nouvelle norme EN ISO 17075-2:2017.

Dans le chapitre 3, les recherches se sont ensuite portées sur les potentiels mécanismes d'oxydation du chrome dans les cuirs. Même si l'origine n'a pas été clairement établie, certains paramètres intrinsèques au cuir, telles que la quantité de chrome total et la valeur du pH du cuir, ont été identifiés comme étant des éléments précurseurs dans la formation de chrome hexavalent.

En parallèle, la mise en place d'un plan d'expériences a permis de démontrer l'impact prépondérant des facteurs environnementaux sur la formation de chrome hexavalent au cours du temps, catalysée par une haute température, une atmosphère sèche et la présence de lumière. Le facteur lumière est le facteur le plus influent sur la formation de chrome hexavalent, excepté sur les cuirs recouverts d'un finissage plus épais.

Outre la diversité de comportement des cuirs selon leur type de fabrication, un vieillissement artificiel dans les conditions 40°C – 20% HR – UV – 24h a montré, dans le chapitre 4, de bons résultats pour modéliser en quelques heures le vieillissement naturel du cuir pendant un an. Pour des questions pratiques et économiques (gros investissement et difficulté d'utilisation du Xénotest), la méthode de vieillissement à 80°C - <10%RH – 24 h sans présence de lumière dans une étuve classique est pressentie dans le futur projet de norme.

En complément du chapitre 4, les recommandations préconisées pour limiter au maximum la présence de chrome hexavalent sont de respecter les bonnes pratiques de fabrication, et plus particulièrement d'éviter l'utilisation de nourriture oxydable (huile insaturée avec un indice d'iode élevé), de terminer les opérations de corroyage à un pH inférieur à 4 et de ne pas cumuler les mauvaises pratiques entre elles. De plus, l'utilisation de certains produits préventifs (Tara, Sellasol C6) semble être une bonne alternative pour lutter durablement contre la formation de chrome hexavalent.

Il est également important de souligner que la quantité de matière grasse et l'indice d'iode n'ont pu être corrélés à la présence de chrome hexavalent dans l'analyse en composantes principales du chapitre 3; alors que l'utilisation d'huile de nourriture insaturée avec un indice d'iode élevé suffit pour augmenter de manière significative la teneur en chrome hexavalent dans l'étude décrite dans le chapitre 4. L'étude dans le chapitre 3 a été menée sur des cuirs non connus choisis de façon aléatoire, cuirs qui ont très certainement subi un traitement préventif lors de leurs processus de fabrication pour limiter la formation de chrome hexavalent. De ce fait, la détermination de la matière grasse ne permet pas d'anticiper la présence ou non de chrome hexavalent dans le cuir.

Enfin, les nombreuses étapes que subit le cuir tout au long de sa durée de vie (transport, transformation en article de cuir, utilisation par le consommateur, exposition...), peuvent, sous certaines conditions, favoriser la formation de chrome hexavalent. L'approfondissement de cette dernière étude est envisagé.

Ce travail a permis de mettre en évidence des éléments clés pour limiter la formation de chrome hexavalent et de prédire au mieux son évolution au cours du temps, notamment grâce au vieillissement artificiel défini dans ce travail. Toutefois, il faut garder à l'esprit que la majorité des essais a été réalisée dans les conditions propres de la tannerie de CTC, et que les conditions et les contraintes industrielles, spécifiques à chaque tannerie, sont loin d'être aussi optimales. De nombreuses opérations de fabrication non traitées dans cette étude (neutralisation, teinture...) pourraient potentiellement avoir un impact (aussi bien négatif que positif) sur la formation de chrome hexavalent.

Le Comité professionnel de développement Cuir, Chaussure, Maroquinerie (CTC) s'investit quotidiennement pour garantir une totale innocuité de cette matière noble, tout en conservant de très bonnes propriétés du cuir à l'usage, pour la plus grande satisfaction des consommateurs.



## **CHAPITRE 5**

# **MATERIELS ET METHODES**



## **Chapitre 5 : Matériels et méthodes**

### **1 Matériels**

Cette partie dresse la liste des échantillons de cuir sur lesquels ce projet de thèse a été mené. Deux types de cuir sont distingués :

- Les cuirs fournis par des partenaires de la filière du cuir. Pour des raisons de confidentialité, les recettes de fabrication n'ont pas pu être communiquées. Les seules informations disponibles sont directement renseignées dans le corps du texte.
- Les cuirs fabriqués par les spécialistes de la tannerie de CTC à Lyon, France. Dans ce cas, le processus de fabrication des cuirs est maîtrisé et connu. L'intégralité de ces cuirs « maison » est rattachée au chapitre 4 « Evolution de la teneur en chrome hexavalent dans le temps ». Les détails de fabrication sont présentés dans la suite de ce chapitre.

Dans chaque cas, les cuirs ne sont pas teints (aucun colorant) et ne sont pas finis (aucun finissage).

Le tableau 32 liste les produits commerciaux utilisés et leurs fonctions respectives dans la fabrication des cuirs.

| Produits préventifs        | Caractéristiques  | Fournisseur                               |
|----------------------------|---|---|
| DERUGAN3080 <sup>®</sup>   | Tanin synthétique (glutaraldéhyde)  | SCHILL + SEILACHER, Boeblingen, Allemagne |
| ACTAN NH <sup>®</sup>      | Tanin synthétique   | ATC, Montanay, France                     |
| ACTIPACK GL <sup>®</sup>   | Tanin polymérique   | ATC, Montanay, France                     |
| CHROMOSAL B <sup>®</sup>   | Sulfate de chrome basique   | LANXESS, Cologne, Allemagne               |
| CHROMITAN B <sup>®</sup>   | Sulfate de chrome basique   | LANXESS, Cologne, Allemagne               |
| PELLASTOL ET <sup>®</sup>  | Huile synthétique   | ZSCHIMMER & SCHWARZ, Lahnstein, Allemagne |
| PELLGRASOL SF <sup>®</sup> | Huile synthétique   | ZSCHIMMER & SCHWARZ, Lahnstein, Allemagne |
| ACTOIL NSC <sup>®</sup>    | Huile de poisson oxydée   | ATC, Montanay, France                     |
| TRUPONOL FL1 <sup>®</sup>  | Huile de poisson oxydée   | TRUMPLER, Worms, Allemagne                |
| PASTOZOL BZ <sup>®</sup>   | Dégraissant (aide à dégraisser les peaux de mouton)                           | TRUMPLER, Worms, Allemagne                |
| MORTANOL 30 <sup>®</sup>   | Antifongique (empêcher le développement des champignons)                      | ZSCHIMMER & SCHWARZ, Lahnstein, Allemagne |
| SUPRALAN WE <sup>®</sup>   | Emulsifiant/savon (aide à remouiller les peaux)                               | ZSCHIMMER & SCHWARZ, Lahnstein, Allemagne |
| SUPRALAN 67 <sup>®</sup>   | Emulsifiant/savon (aide à émulsionner les graisses)                           | ZSCHIMMER & SCHWARZ, Lahnstein, Allemagne |
| FELIDERM MGO <sup>®</sup>  | Oxyde de magnésium basifiante (augmente le pH pour fixer le chrome à la peau) | STAHL, Waalwijk, Pays-BAS                 |
| RETAN TB <sup>®</sup>      | Produit préventif (Tanin végétal - Tara)                                      | SCRD, Le Havre, France                    |
| CONTRIPON AO <sup>®</sup>  | Produit préventif   | ZSCHIMMER & SCHWARZ, Lahnstein, Allemagne |
| SELLASOL C6 <sup>®</sup>   | Produit préventif   | TFL, Weil am Rhein, Allemagne             |
| TRUPOFIX SA-2 <sup>®</sup> | Produit préventif   | TRUMPLER, Worms, Allemagne                |
| ACTIL ECO6 <sup>®</sup>    | Produit préventif   | ATC, Montanay, France                     |

Tableau 32 : Produits commerciaux utilisés pour la fabrication des cuirs

## 1.1 Étude des facteurs environnementaux

Les formules de fabrication des quatre cuirs de veau (A, B, C, D) utilisés pour étudier l'influence des facteurs environnementaux (chapitre 4, partie 1) sont décrites dans les tableaux ci-dessous.

Seules les opérations de corroyage ont été préparées à la tannerie de CTC pour les cuirs A et B. Le tannage au chrome à 7% a été réalisé par la Compagnie Européenne de Tannage (CET) en France à Châteauneuf-sur-Sarthe. La formulation de tannage n'est donc pas connue.

Pour les cuirs C et D, les peaux à l'état de pickle (peaux acidifiées et déshydratées prêtes pour le tannage) ont été fournies par CET puis tannées à 7% de chrome par un technicien de la tannerie CTC. Avant de réaliser le tannage au chrome de ces deux peaux, elles sont dégraissées à l'aide d'un bain de saumure (chlorure de sodium).

| CUIR A  |   |                       |           |
|---|---|-----------------------|-----------|
| <b>Tannage</b>                                      | Veau tanné avec 7% de chrome fourni par CET   |                       |           |
| <b>Corroyage</b>                                    | <b>Protocole</b>                              | <b>%</b>              | <b>pH</b> |
|   | Eau 40°C + 30°C                               | 200 % + 200 %         | 4,8       |
|   | Acide acétique                                | 0,1 %                 | 3,2       |
|   | DERUGAN3080 <sup>®</sup> (tanin synthétique)  | 1 %                   |           |
|   | Bicarbonate de soude                          | 0,2 %                 | 4,1       |
|   | Eau 40°C + 40°C + 30°C                        | 200 % + 200 % + 200 % |           |
|   | Bicarbonate de soude                          | 1,5 %                 | 7,0       |
|   | Eau 40°C + 40°C                               | 200 % + 50 %          |           |
|   | RETAN TB <sup>®</sup> (tanin végétal – tara)  | 3 %                   | 5,6       |
|   | Eau 50°C                                      | 100 %                 |           |
|   | PELLASTOL ET <sup>®</sup> (huile synthétique) | 10 %                  | 5,1       |
|   | Acide formique                                | 2 %                   | 3,8       |
|   | Eau 30°C                                      | 200 %                 |           |
|   | SELLASOL C6 <sup>®</sup> (produit préventif)  | 6 %                   | 3,7       |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage |   |                       |           |

Tableau 33 : Protocole de fabrication du cuir A

| <b>CUIR B</b>                                       |   |                       |           |
|---|---|-----------------------|-----------|
| <b>Tannage</b>                                      | Veau tanné avec 7% de chrome fourni par CET       |                       |           |
| <b>Corroyage</b>                                    | <b>Protocole</b>                                  | <b>%</b>              | <b>pH</b> |
|   | Eau 40°C + 30°C                                   | 200 % + 200 %         | 4,3       |
|   | ACTAN NH <sup>®</sup> (tanin synthétique)         | 1 %                   | 6,8       |
|   | Bicarbonate de soude                              | 1 %                   | 7,2       |
|   | Eau 40°C + 40°C + 40°C                            | 200 % + 200 % + 100 % |           |
|   | ACTIPACK GL <sup>®</sup> (tanin polymérique)      | 10 %                  |           |
|   | RETAN TB <sup>®</sup> (tanin végétal – tara)      | 3 %                   | 5,1       |
|   | Eau 50°C  | 100 %                 |           |
|   | ACTOIL NSC <sup>®</sup> (huile de poisson oxydée) | 10 %                  | 5,5       |
|   | Acide formique                                    | 2 %                   | 3,8       |
| Eau 30°C  | 200 %   |                       |           |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage |   |                       |           |

Tableau 34 : Protocole de fabrication du cuir B

| <b>CUIR C</b>                                       |  |               |           |
|---|--|---------------|-----------|
| Veau à l'état de pickle fourni par CET              |  |               |           |
| <b>Tannage</b>                                      | <b>Protocole</b>                                     | <b>%</b>      | <b>pH</b> |
|   | Saumur 30°C  | 100 %         |           |
|   | Acide formique                                       | 0,2 %         | 3,3       |
|   | CHROMOSAL B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique) | 7 %           |           |
|   | Bicarbonate de soude                                 | 2 %           | 3,8       |
| Mûrissement 24h sur chevalet                        |  |               |           |
| <b>Corroyage</b>                                    | Eau 30°C   | 100 %         |           |
|   | Bicarbonate de soude                                 | 2 %           | 7,2       |
|   | Eau 40°C + 40°C                                      | 200 % + 100 % |           |
|   | Ammoniaque   | 2 %           |           |
|   | ACTOIL NSC <sup>®</sup> (huile de poisson oxydée)    | 10 %          |           |
|   | Acide formique                                       | 0,5 %         | 3,8       |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage |  |               |           |

Tableau 35 : Protocole de fabrication du cuir C

| CUIR D  |  |               |           |
|---|--|---------------|-----------|
| Veau à l'état de pickle fourni par CET              |  |               |           |
| <b>Tannage</b>                                      | <b>Protocole</b>                                     | <b>%</b>      | <b>pH</b> |
|   | Saumur 30°C  | 100 %         | 3,3       |
|   | Acide formique                                       | 0,2 %         |           |
|   | CHROMOSAL B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique) | 7 %           |           |
|   | Bicarbonate de soude                                 | 2 %           | 3,7       |
| Mûrissement 24h sur chevalet                        |  |               |           |
| <b>Corroyage</b>                                    | Eau 30°C   | 100 %         | 7,2       |
|   | Bicarbonate de soude                                 | 2 %           |           |
|   | Eau 40°C + 40°C                                      | 200 % + 100 % |           |
|   | Ammoniaque   | 2 %           |           |
|   | ACTOIL NSC <sup>®</sup> (huile de poisson oxydée)    | 10 %          | 3,8       |
|   | RETAN TB <sup>®</sup> (tanin végétal – tara)         | 3 %           |           |
|   | Acide formique                                       | 0,5 %         |           |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage |  |               |           |

Tableau 36 : Protocole de fabrication du cuir D

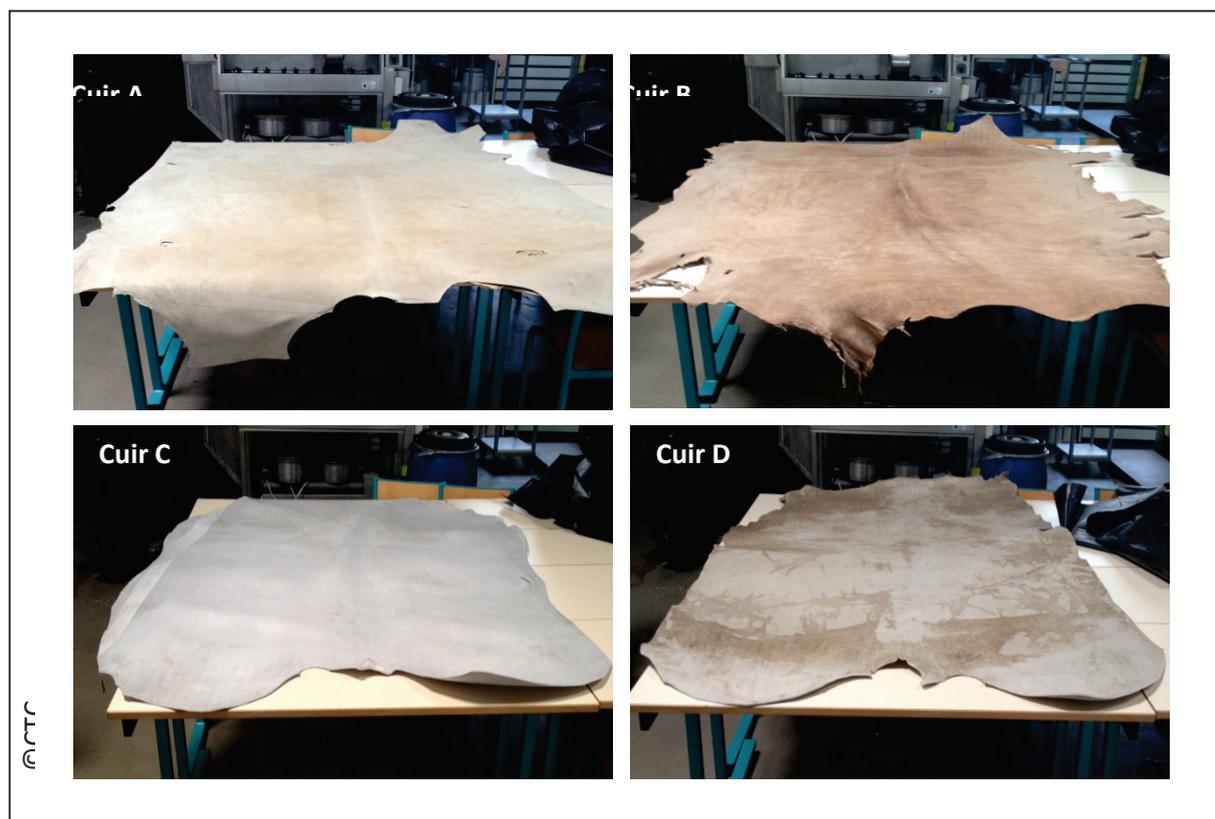


Figure 51 : Photographies des quatre cuirs de veau étudiés dans le chapitre 4, partie 1.

## 1.2 Étude de l'influence des conditions de fabrication du cuir

Les tableaux, ci-dessous, décrivent le protocole de fabrication des cuirs utilisés pour étudier l'influence des conditions de fabrication sur la formation de chrome hexavalent dans le chapitre 4 (partie 2). Les essais ont été réalisés sur deux types de cuir, le veau et le mouton.

- **Les cuirs de veau**

Le tableau 37 décrit les différentes étapes de fabrication suivant les bonnes pratiques connues dans la littérature. Les six mauvaises pratiques sciemment intégrées au protocole, une à une, sont représentées dans les tableaux 38 à 43. Enfin, le cuir regroupant l'ensemble de ces mauvaises pratiques est détaillé dans le tableau 44. Les étapes ajoutées au processus de fabrication sont en caractère gras et italique et les étapes supprimées sont en gras, italique et barré.

Les peaux de veau à l'état de pickle (peaux acidifiées prêtes pour le tannage) ont été fournies par la tannerie d'Annonay.

| Essai n°1 : cuir « bonnes pratiques »                    |  |                       |           |
|--|--|-----------------------|-----------|
| Veau à l'état de pickle fourni par la tannerie d'Annonay |  |                       |           |
| <b>Tannage</b>   | <b>Protocole</b>                                     | <b>%</b>              | <b>pH</b> |
|  | Saumure 30°C   | 40 %                  | 3,0       |
|  | Acide formique                                       | 0,2 %                 |           |
|  | Saumure 30°C   | 1 %                   | 2,7       |
|  | PELLGRASOL SF <sup>®</sup> (huile synthétique)       | 1 %                   |           |
|  | CHROMITAN B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique) | 7 %                   |           |
|  | MORTANOL 30 <sup>®</sup> (antiseptique)              | 0,05 %                |           |
|  | FELIDERM MGO <sup>®</sup> (oxyde de magnésie)        | 0,7 %                 | 3,9       |
|  | Eau 30°C   | 150 % + 150 % + 150 % |           |
| Mûrissement 48h sur chevalet                             |  |                       |           |
| <b>Corroyage</b>   | Eau 40°C   | 300 %                 |           |
|  | SUPRALAN WE <sup>®</sup> (émulsifiant)               | 0,2%                  |           |
|  | Eau 30°C   | 300 % + 150 %         |           |
|  | Bicarbonate de soude                                 | 2 %                   | 7,2       |
|  | Eau 40°C – 50°C – 50°C                               | 500 % + 500 % +150 %  |           |
|  | PELLASTOL ET <sup>®</sup> (huile synthétique)        | 10 %                  |           |
|  | Acide formique                                       | 1 % + 1 %             | 3,5       |
|  | Eau 30°C   | 300 % + 300 %         |           |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage      |  |                       |           |

Tableau 37 : Protocole de fabrication du cuir de veau respectant toutes les bonnes pratiques

| <b>Essai n°2 : cuir avec absence de rinçage après le tannage</b> |  |                              |           |
|--|--|------------------------------|-----------|
| Veau à l'état de pickle fourni par la tannerie d'Annonay         |  |                              |           |
| <b>Tannage</b>   | <b>Protocole</b>                                     | <b>%</b>                     | <b>pH</b> |
|  | Saumure 30°C   | 40 %                         | 3,0       |
|  | Acide formique                                       | 0,2 %                        |           |
|  | Saumure 30°C   | 1 %                          | 2,7       |
|  | PELLGRASOL SF <sup>®</sup> (huile synthétique)       | 1 %                          |           |
|  | CHROMITAN B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique) | 7 %                          |           |
|  | MORTANOL 30 <sup>®</sup> (antiseptique)              | 0,05 %                       |           |
| FELIDERM MGO <sup>®</sup> (oxyde de magnésie)                    | 0,7 %  | 3,9                          |           |
| <b>Eau 30°C</b>  |  | <b>150 % + 150 % + 150 %</b> |           |
| Mûrissement 48h sur chevalet                                     |  |                              |           |
| <b>Corroyage</b>   | Eau 40°C   | 300 %                        |           |
|  | SUPRALAN WE <sup>®</sup> (émulsifiant)               | 0,2%                         |           |
|  | Eau 30°C   | 300 % + 150 %                |           |
|  | Bicarbonate de soude                                 | 2 %                          | 6,7       |
|  | Eau 40°C – 50°C – 50°C                               | 500 % + 500 % + 150 %        |           |
|  | PELLASTOL ET <sup>®</sup> (huile synthétique)        | 10 %                         |           |
|  | Acide formique                                       | 1 % + 1 %                    | 3,3       |
| Eau 30°C   | 300 % + 300 %  |                              |           |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage              |  |                              |           |

Tableau 38 : Protocole de fabrication du cuir de veau sans rinçage après l'étape de tannage

| Essai n°3 : cuir sans mûrissement après le tannage       |  |                       |           |
|--|--|-----------------------|-----------|
| Veau à l'état de pickle fourni par la tannerie d'Annonay |  |                       |           |
| <b>Tannage</b>   | <b>Protocole</b>                                     | <b>%</b>              | <b>pH</b> |
|  | Saumure 30°C   | 40 %                  | 3,0       |
|  | Acide formique                                       | 0,2 %                 |           |
|  | Saumure 30°C   | 1 %                   | 2,7       |
|  | PELLGRASOL SF <sup>®</sup> (huile synthétique)       | 1 %                   |           |
|  | CHROMITAN B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique) | 7 %                   |           |
|  | MORTANOL 30 <sup>®</sup> (antiseptique)              | 0,05 %                |           |
|  | FELIDERM MGO <sup>®</sup> (oxyde de magnésie)        | 0,70 %                | 3,9       |
| Eau 30°C   | 150 % + 150 % + 150 %                                |                       |           |
| <b>Mûrissement 48h sur chevalet</b>                      |  |                       |           |
| <b>Corroyage</b>   | Eau 40°C   | 300 %                 |           |
|  | SUPRALAN WE <sup>®</sup> (émulsifiant)               | 0,2%                  |           |
|  | Eau 30°C   | 300 % + 150 %         |           |
|  | Bicarbonate de soude                                 | 2 %                   | 6,5       |
|  | Eau 40°C – 50°C – 50°C                               | 500 % + 500 % + 150 % |           |
|  | PELLASTOL ET <sup>®</sup> (huile synthétique)        | 10 %                  |           |
|  | Acide formique                                       | 1 % + 1 %             | 3,3       |
|  | Eau 30°C   | 300 % + 300 %         |           |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage      |  |                       |           |

Tableau 39 : Protocole de fabrication du cuir de veau sans mûrissement après l'étape de tannage

| <b>Essai n°4 : cuir avec utilisation d'ammoniaque pendant les opérations de corroyage</b> |  |                       |           |
|---|--|-----------------------|-----------|
| Veau à l'état de pickle fourni par la tannerie d'Annonay                                  |  |                       |           |
| <b>Tannage</b>  | <b>Protocole</b>                                     | <b>%</b>              | <b>pH</b> |
|   | Saumure 30°C   | 40 %                  | 3,0       |
|   | Acide formique                                       | 0,2 %                 |           |
|   | Saumure 30°C   | 1 %                   | 2,7       |
|   | PELLGRASOL SF <sup>®</sup> (huile synthétique)       | 1 %                   |           |
|   | CHROMITAN B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique) | 7 %                   | 3,9       |
|   | MORTANOL 30 <sup>®</sup> (antiseptique)              | 0,05 %                |           |
|   | FELIDERM MGO <sup>®</sup> (oxyde de magnésie)        | 0,70 %                |           |
| Eau 30°C  | 150 % + 150 % + 150 %                                |                       |           |
| Mûrissement 48h sur chevalet  |  |                       |           |
| <b>Corroyage</b>  | Eau 30°C   | 300 % + 150 %         | 6,8       |
|   | Eau 30°C   | 300 % + 150 %         |           |
|   | Bicarbonate de soude                                 | 2 %                   |           |
|   | Eau 40°C – 50°C – 50°C                               | 500 % + 500 % + 150 % |           |
|   | <b>Ammoniaque</b>                                    | <b>1%</b>             | 3,7       |
|   | PELLASTOL ET <sup>®</sup> (huile synthétique)        | 10 %                  |           |
|   | Acide formique                                       | 1 % + 1 % + 1 %       |           |
|   | Eau 30°C   | 300 % + 300 %         |           |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage                                       |  |                       |           |

Tableau 40 : Protocole de fabrication du cuir de veau avec utilisation d'ammoniaque

| <b>Essai n°5 : cuir avec utilisation de nourriture insaturée pendant les opérations de corroyage</b> |  |                       |           |
|--|--|-----------------------|-----------|
| Veau à l'état de pickle fourni par la tannerie d'Annonay   |  |                       |           |
| <b>Tannage</b>   | <b>Protocole</b>                                     | <b>%</b>              | <b>pH</b> |
|  | Saumure 30°C   | 40 %                  | 3,0       |
|  | Acide formique                                       | 0,2 %                 |           |
|  | Saumure 30°C   | 1 %                   | 2,7       |
|  | PELLGRASOL SF <sup>®</sup> (huile synthétique)       | 1 %                   |           |
|  | CHROMITAN B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique) | 7 %                   |           |
|  | MORTANOL 30 <sup>®</sup> (antiseptique)              | 0,05 %                | 3,9       |
|  | FELIDERM MGO <sup>®</sup> (oxyde de magnésie)        | 0,70 %                |           |
| Eau 30°C   | 150 % + 150 % + 150 %                                |                       |           |
| Mûrissement 48h sur chevalet   |  |                       |           |
| <b>Corroyage</b>   | Eau 40°C   | 300 %                 | 7,0       |
|  | SUPRALAN WE <sup>®</sup> (émulsifiant)               | 0,2%                  |           |
|  | Eau 30°C   | 300 % + 150 %         |           |
|  | Bicarbonate de soude                                 | 2 %                   |           |
|  | Eau 40°C – 50°C – 50°C                               | 500 % + 500 % + 150 % | 3,4       |
|  | <b>Huile de saumon insaturée (indice d'iode 140)</b> | <b>3,5 %</b>          |           |
|  | TRUPONOL FL1 <sup>®</sup>                            | 6,5%                  |           |
|  | Acide formique                                       | 1 % + 1 %             |           |
| Eau 30°C   | 300 % + 300 %  |                       |           |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage  |  |                       |           |

Tableau 41 : Protocole de fabrication du cuir de veau avec utilisation de nourriture insaturée

| Essai n°6 : cuir avec absence de rinçage pendant les opérations de corroyage |  |                                  |           |
|--|--|----------------------------------|-----------|
| Veau à l'état de pickle fourni par la tannerie d'Annonay                     |  |                                  |           |
| Tannage  | <b>Protocole</b>                                     | <b>%</b>                         | <b>pH</b> |
|  | Saumure 30°C   | 40 %                             | 3,0       |
|  | Acide formique                                       | 0,2 %                            |           |
|  | Saumure 30°C   | 1 %                              | 2,7       |
|  | PELLGRASOL SF <sup>®</sup> (huile synthétique)       | 1 %                              |           |
|  | CHROMITAN B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique) | 7 %                              |           |
|  | MORTANOL 30 <sup>®</sup> (antiseptique)              | 0,05 %                           |           |
|  | FELIDERM MGO <sup>®</sup> (oxyde de magnésie)        | 0,70 %                           | 3,9       |
| Eau 30°C   | 150 % + 150 % + 150 %                                |                                  |           |
| Mûrissement 48h sur chevalet   |  |                                  |           |
| Corroyage  | Eau 40°C   | 300 %                            |           |
|  | SUPRALAN WE <sup>®</sup> (émulsifiant)               | 0,2%                             |           |
|  | Eau 30°C   | <del>300 %</del> + 150 %         |           |
|  | Bicarbonate de soude                                 | 2 %                              | 7,1       |
|  | <del>Eau 40°C – 50°C – 50°C</del>                    | <del>500 % + 500 % + 150 %</del> |           |
|  | PELLASTOL ET <sup>®</sup> (huile synthétique)        | 10 %                             |           |
|  | Acide formique                                       | 1 % + 1 %                        | 3,5       |
|  | <del>Eau 30°C</del>                                  | <del>300 % + 300 %</del>         |           |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage                          |  |                                  |           |

Tableau 42 : Protocole de fabrication du cuir de veau sans rinçage pendant le corroyage

| <b>Essai n°7 : cuir avec un pH de fin de fabrication à pH élevé (pH = 5)</b> |  |                       |           |
|--|--|-----------------------|-----------|
| Veau à l'état de pickle fourni par la tannerie d'Annonay                     |  |                       |           |
| <b>Tannage</b>   | <b>Protocole</b>                                     | <b>%</b>              | <b>pH</b> |
|  | Saumure 30°C   | 40 %                  | 3,0       |
|  | Acide formique                                       | 0,2 %                 |           |
|  | Saumure 30°C   | 1 %                   | 2,7       |
|  | PELLGRASOL SF <sup>®</sup> (huile synthétique)       | 1 %                   |           |
|  | CHROMITAN B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique) | 7 %                   | 3,9       |
|  | MORTANOL 30 <sup>®</sup> (antiseptique)              | 0,05 %                |           |
|  | FELIDERM MGO <sup>®</sup> (oxyde de magnésie)        | 0,70 %                |           |
| Eau 30°C   | 150 % + 150 % + 150 %                                |                       |           |
| Mûrissement 48h sur chevalet   |  |                       |           |
| <b>Corroyage</b>   | Eau 40°C   | 300 %                 | 7,1       |
|  | SUPRALAN WE <sup>®</sup> (émulsifiant)               | 0,2%                  |           |
|  | Eau 30°C   | 300 % + 150 %         |           |
|  | Bicarbonate de soude                                 | 2 %                   |           |
|  | Eau 40°C – 50°C – 50°C                               | 500 % + 500 % + 150 % | 4,9       |
|  | PELLASTOL ET <sup>®</sup> (huile synthétique)        | 10 %                  |           |
|  | <b>Acide formique</b>                                | <b>0,25 % + 0,5 %</b> |           |
|  | Eau 30°C   | 300 % + 300 %         |           |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage                          |  |                       |           |

Tableau 43 : Protocole de fabrication du cuir de veau avec un pH de fin de processus élevé

| Essai n°8 : cuir « mauvaises pratiques »                 |  |                              |     |
|--|--|------------------------------|-----|
| Veau à l'état de pickle fourni par la tannerie d'Annonay |  |                              |     |
| Tannage  | <b>Protocole</b>                                     |                              |     |
|  | Saumure 30°C   | 40 %                         | 3,0 |
|  | Acide formique                                       | 0,2 %                        |     |
|  | Saumure 30°C   | 1 %                          |     |
|  | PELLGRASOL SF <sup>®</sup> (huile synthétique)       | 1 %                          | 2,7 |
|  | CHROMITAN B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique) | 7 %                          |     |
|  | MORTANOL 30 <sup>®</sup> (antiseptique)              | 0,05 %                       |     |
|  | FELIDERM MGO <sup>®</sup> (oxyde de magnésie)        | 0,70 %                       | 3,9 |
| <b>Eau 30°C</b>  | <b>150 % + 150 % + 150 %</b>                         |                              |     |
| <b>Mûrissement 48h sur chevalet</b>                      |  |                              |     |
| Corroyage  | Eau 40°C   | 300 %                        | 6,5 |
|  | SUPRALAN WE <sup>®</sup> (émulsifiant)               | 0,2%                         |     |
|  | Eau 30°C   | <del>300 %</del> + 150 %     |     |
|  | Bicarbonate de soude                                 | 2 %                          |     |
|  | <b>Eau 40°C – 50°C – 50°C</b>                        | <b>500 % + 500 % + 150 %</b> |     |
|  | <b>Ammoniaque</b>                                    | <b>1 %</b>                   | 4,9 |
|  | <b>Huile de saumon insaturée (indice d'iode 140)</b> | <b>3,5 %</b>                 |     |
|  | TRUPONOL FL1 <sup>®</sup> (huile de poisson oxydée)  | 6,5%                         |     |
|  | <b>Acide formique</b>                                | <b>0,25 % + 0,5 %</b>        |     |
|  | <b>Eau 30°C</b>                                      | <b>300 % + 300 %</b>         |     |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage      |  |                              |     |

Tableau 44 : Protocole de fabrication du cuir de veau respectant aucunes des bonnes pratiques

- **Les cuirs de mouton**

Le tableau 45 décrit les différentes étapes de fabrication suivant les bonnes pratiques connues dans la littérature. Les six mauvaises pratiques traitées individuellement étant identiques à celles des cuirs de veau, seuls le cuir contenant les huiles de nourriture insaturées et le cuir avec l'ensemble des mauvaises pratiques sont illustrés dans les tableaux 46 et 47.

Les peaux de mouton à l'état de pickle ont été fournies par la mégisserie Joqueviel et Cathala. Avant de réaliser le tannage au chrome, les peaux de mouton (plus grasses que les peaux de veau) subissent un prétraitement de dégraissage à l'aide de de PASTOZOL BZ<sup>®</sup> et de SUPRALAN 67<sup>®</sup>.

| Essai n°1 : cuir « bonnes pratiques » pendant les opérations de corroyage |  |                       |           |
|---|--|-----------------------|-----------|
| Mouton à l'état de pickle fourni par la mégisserie Joqueviel et Cathala   |  |                       |           |
| <b>Tannage</b>  | <b>Protocole</b>                                     | <b>%</b>              | <b>pH</b> |
|   | Saumur 30°C  | 60 %                  | 1,8       |
|   | PASTOZOL BZ <sup>®</sup> (dégraissant)               | 4 %                   |           |
|   | Saumur 30°C  | 60 % + 80 % + 60 %    |           |
|   | PASTOZOL BZ <sup>®</sup> (dégraissant)               | 3 %                   | 2,7       |
|   | SUPRALAN 67 <sup>®</sup> (émulsifiant)               | 0,2%                  |           |
|   | Saumur 30°C  | 120 % + 100 % + 100 % |           |
|   | PELLGRASOI SF <sup>®</sup> (huile synthétique)       | 1 %                   |           |
|   | CHROMITAN B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique) | 7 %                   | 3,8       |
|   | MORTANOL 30 <sup>®</sup> (antiseptique)              | 0,05 %                |           |
| FELIDERM MGO <sup>®</sup> (oxyde de magnésie)                             | 0,70 %   |                       |           |
| Eau 30°C  | 150 % + 150 % + 150 %                                |                       |           |
| Mûrissement 24h sur chevalet  |  |                       |           |
| <b>Corroyage</b>  | Eau 40°C   | 300 %                 | 7,4       |
|   | SUPRALAN WE <sup>®</sup> (émulsifiant)               | 0,2%                  |           |
|   | Eau 30°C   | 300 % + 150 %         |           |
|   | Bicarbonate de soude                                 | 2 %                   | 3,7       |
|   | Eau 40°C – 50°C – 50°C                               | 500 % + 500 % + 150 % |           |
|   | PELLASTOL ET <sup>®</sup> (huile synthétique)        | 10 %                  |           |
| Acide formique  | 1 % + 1 %  | 3,7                   |           |
| Eau 30°C  | 300 % + 300 %  |                       |           |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage                       |  |                       |           |

Tableau 45 : Protocole de fabrication du cuir de mouton respectant les bonnes pratiques

| Essai n°5 : cuir avec utilisation de nourriture insaturée pendant les opérations de corroyage |  |                       |           |
|---|--|-----------------------|-----------|
| Mouton à l'état de pickle fourni par la mégisserie Joqueviel et Cathala                       |  |                       |           |
| <b>Tannage</b>  | <b>Protocole</b>                                     | <b>%</b>              | <b>pH</b> |
|   | Saumur 30°C  | 60 %                  |           |
|   | PASTOZOL BZ <sup>®</sup> (dégraissant)               | 4 %                   | 1,8       |
|   | Saumur 30°C  | 60 % + 80 % + 60 %    |           |
|   | PASTOZOL BZ <sup>®</sup> (dégraissant)               | 3 %                   |           |
|   | SUPRALAN 67 <sup>®</sup> (émulsifiant)               | 0,2%                  |           |
|   | Saumur 30°C  | 120 % + 100 % + 100 % | 2,7       |
|   | PELLGRASOI SF <sup>®</sup> (huile synthétique)       | 1 %                   |           |
|   | CHROMITAN B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique) | 7 %                   |           |
|   | MORTANOL 30 <sup>®</sup> (antiseptique)              | 0,05 %                |           |
| FELIDERM MGO <sup>®</sup> (oxyde de magnésie)   | 0,70 %   | 3,8                   |           |
| Eau 30°C  | 150 % + 150 % + 150 %                                |                       |           |
| Mûrissement 24h sur chevalet  |  |                       |           |
| <b>Corroyage</b>  | Eau 40°C   | 300 %                 |           |
|   | SUPRALAN WE <sup>®</sup> (émulsifiant)               | 0,2%                  |           |
|   | Eau 30°C   | 300 % + 150 %         |           |
|   | Bicarbonate de soude                                 | 2 %                   | 7,0       |
|   | Eau 40°C – 50°C – 50°C                               | 500 % + 500 % + 150 % |           |
|   | <b>Huile de saumon insaturée (indice d'iode 140)</b> | <b>3,5 %</b>          |           |
|   | TRUPONOL FL1 <sup>®</sup> (huile de poisson oxydée)  | 6,5%                  |           |
| Acide formique  | 1 % + 1 %  | 3,4                   |           |
| Eau 30°C  | 300 % + 300 %  |                       |           |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage   |  |                       |           |

Tableau 46 : Protocole de fabrication du cuir de mouton avec utilisation de nourriture insaturée

| Essai n°8 : cuir « mauvaises pratiques »                                |  |                                  |     |
|---|--|----------------------------------|-----|
| Mouton à l'état de pickle fourni par la mégisserie Joqueviel et Cathala |  |                                  |     |
| Tannage   | <b>Protocole</b>                                     |                                  |     |
|   | Saumur 30°C  | 60 %                             | 1,8 |
|   | PASTOZOL BZ <sup>®</sup> (dégraissant)               | 4 %                              |     |
|   | Saumur 30°C  | 60 % + 80 % + 60 %               |     |
|   | PASTOZOL BZ <sup>®</sup> (dégraissant)               | 3 %                              |     |
|   | SUPRALAN 67 <sup>®</sup> (émulsifiant)               | 0,2%                             | 2,7 |
|   | Saumur 30°C  | 120 % + 100 % + 100 %            |     |
|   | PELLGRASOI SF <sup>®</sup> (huile synthétique)       | 1 %                              |     |
|   | CHROMITAN B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique) | 7 %                              |     |
|   | MORTANOL 30 <sup>®</sup> (antiseptique)              | 0,05 %                           |     |
| FELIDERM MGO <sup>®</sup> (oxyde de magnésie)                           | 0,70 %   |                                  |     |
| <del>Eau 30°C</del>   | <del>150 % + 150 % + 150 %</del>                     | 3,8                              |     |
| <b>Mûrissement 24h sur chevalet</b>                                     |  |                                  |     |
| Corroyage   | Eau 40°C   | 300 %                            | 6,8 |
|   | SUPRALAN WE <sup>®</sup> (émulsifiant)               | 0,2%                             |     |
|   | Eau 30°C   | <del>300 %</del> + 150 %         |     |
|   | Bicarbonate de soude                                 | 2 %                              |     |
|   | <del>Eau 40°C – 50°C</del> – 50°C                    | <del>500 % + 500 %</del> + 150 % | 4,9 |
|   | <b>Ammoniaque</b>                                    | <b>1%</b>                        |     |
|   | <b>Huile de saumon insaturée (indice d'iode 140)</b> | <b>3,5 %</b>                     |     |
|   | TRUPONOL FL1 <sup>®</sup>                            | 6,5%                             |     |
| <b>Acide formique</b>   | <b>0,25 % + 0,5 %</b>                                |                                  |     |
| <b>Eau</b>  | <b>300 % + 300 %</b>                                 |                                  |     |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage                     |  |                                  |     |

Tableau 47 : Protocole de fabrication du cuir de mouton respectant aucunes des bonnes pratiques

### 1.3 Étude sur la prévention du chrome hexavalent dans le cuir

Les produits préventifs testés dans la partie 3 du chapitre 4 pour limiter la formation de chrome hexavalent sont listés dans le tableau 32. La quantité introduite dans les formules de fabrication suit les recommandations conseillées par les fiches techniques de chaque produit.

Ces traitements préventifs ont été expérimentés sur deux cuirs de mouton, le cuir respectant les bonnes pratiques de fabrication et le cuir avec l'utilisation de nourriture insaturée. Par conséquent, les protocoles de formulation sont similaires à ceux des essais précédents (tableaux 46 et 47) ; seuls les produits préventifs ont été ajoutés à différents stades des opérations de corroyage suivant les tableaux 48 et 49.

| Essai n°1 : cuir « bonnes pratiques »               |  |                       |           |
|---|--|-----------------------|-----------|
| Mouton à l'état de pickle fourni par CET            |  |                       |           |
| <b>Tannage</b>                                      | <b>Protocole</b>                                       | <b>%</b>              | <b>pH</b> |
|   | Saumur 30°C  | 60 %                  | 1,8       |
|   | PASTOZOL BZ <sup>®</sup> (dégraissant)                 | 4 %                   |           |
|   | Saumur 30°C  | 60 % + 80 % + 60 %    |           |
|   | PASTOZOL BZ <sup>®</sup> (dégraissant)                 | 3 %                   | 2,7       |
|   | SUPRALAN 67 <sup>®</sup> (émulsifiant)                 | 0,2%                  |           |
|   | Saumur 30°C  | 120 % + 100 % + 100 % |           |
|   | PELLGRASOI SF <sup>®</sup> (huile synthétique)         | 1 %                   |           |
|   | CHROMITAN B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique)   | 7 %                   | 3,8       |
|   | MORTANOL 30 <sup>®</sup> (antiseptique)                | 0,05 %                |           |
| FELIDERM MGO <sup>®</sup> (oxyde de magnésie)       | 0,70 %   |                       |           |
| Eau 30°C  | 150 % + 150 % + 150 %                                  |                       |           |
| Mûrissement 24h sur chevalet                        |  |                       |           |
|   | Eau 40°C   | 300 %                 | 7,4       |
|   | SUPRALAN WE <sup>®</sup> (émulsifiant)                 | 0,2%                  |           |
|   | Eau 30°C   | 300 % + 150 %         |           |
|   | Bicarbonate de soude                                   | 2 %                   |           |
|   | Eau 40°C – 50°C – 50°C                                 | 500 % + 500 % + 150 % | 3,7       |
|   | <b>RETAN TB<sup>®</sup> (produit préventif – tara)</b> | <b>3 %</b>            |           |
|   | PELLASTOL ET <sup>®</sup> (huile synthétique)          | 10 %                  |           |
|   | <b>CONTRIPON AO<sup>®</sup> (produit préventif)</b>    | <b>0,06 %</b>         | 3,7       |
|   | Acide formique   | 1 % + 1 %             |           |
|   | Eau 30°C   | 300 % + 300 %         |           |
|   | <b>SELLASOL C6<sup>®</sup> (produit préventif)</b>     | <b>4 %</b>            |           |
|   | <b>TRUPOFIX SA-2<sup>®</sup> (produit préventif)</b>   | <b>4 %</b>            | 2,5 %     |
|   | <b>METABISULFITE DE SODIUM (produit préventif)</b>     | <b>2 %</b>            |           |
| <b>ACTIL ECO6<sup>®</sup> (produit préventif)</b>   | <b>2,5 %</b>   |                       |           |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage |  |                       |           |

Tableau 48 : Protocole de fabrication du cuir de mouton respectant toutes les bonnes pratiques en présence des produits préventifs

| <b>Essai n°5 : cuir avec utilisation de nourriture insaturée pendant les opérations de corroyage</b> |  |                       |           |
|--|--|-----------------------|-----------|
| Mouton à l'état de pickle fourni par CET   |  |                       |           |
| <b>Tannage</b>   | <b>Protocole</b>                                       | <b>%</b>              | <b>pH</b> |
|  | Saumur 30°C  | 60 %                  | 1,8       |
|  | PASTOZOL BZ <sup>®</sup> (dégraissant)                 | 4 %                   |           |
|  | Saumur 30°C  | 60 % + 80 % + 60 %    |           |
|  | PASTOZOL BZ <sup>®</sup> (dégraissant)                 | 3 %                   | 2,7       |
|  | SUPRALAN 67 <sup>®</sup> (émulsifiant)                 | 0,2%                  |           |
|  | Saumur 30°C  | 120 % + 100 % + 100 % |           |
|  | PELLGRASOI SF <sup>®</sup> (huile synthétique)         | 1 %                   |           |
|  | CHROMITAN B <sup>®</sup> (sulfate de chrome basique)   | 7 %                   | 3,8       |
|  | MORTANOL 30 <sup>®</sup> (antiseptique)                | 0,05 %                |           |
| FELIDERM MGO <sup>®</sup> (oxyde de magnésie)  | 0,70 %   |                       |           |
| Eau 30°C   | 150 % + 150 % + 150 %                                  |                       |           |
| Mûrissement 24h sur chevalet   |  |                       |           |
| <b>Corroyage</b>   | Eau 40°C   | 300 %                 | 7,0       |
|  | SUPRALAN WE <sup>®</sup> (dégraissant)                 | 0,2%                  |           |
|  | Eau 30°C   | 300 % + 150 %         |           |
|  | Bicarbonate de soude                                   | 2 %                   |           |
|  | Eau 40°C – 50°C – 50°C                                 | 500 % + 500 % + 150 % | 3,4       |
|  | <b>RETAN TB<sup>®</sup> (produit préventif – tara)</b> | <b>3 %</b>            |           |
|  | <b>Huile de saumon insaturée (indice d'iode 140)</b>   | <b>3,5 %</b>          |           |
|  | TRUPONOL FL1 <sup>®</sup> (huile de poisson oxydée)    | 6,5%                  | 3,4       |
|  | <b>CONTRIPON AO<sup>®</sup> (produit préventif)</b>    | <b>0,06 %</b>         |           |
|  | Acide formique   | 1 % + 1 %             |           |
|  | Eau 30°C   | 300 % + 300 %         |           |
|  | <b>SELLASOL C6<sup>®</sup> (produit préventif)</b>     | <b>4 %</b>            |           |
|  | <b>TRUPOFIX SA-2<sup>®</sup> (produit préventif)</b>   | <b>4 %</b>            |           |
| <b>METABISULFITE DE SODIUM (produit préventif)</b>   | <b>2 %</b>   |                       |           |
| <b>ACTIL ECO6<sup>®</sup> (produit préventif)</b>  | <b>2,5 %</b>   |                       |           |
| Essorage, mise au vent, sèche à l'air, palissonnage  |  |                       |           |

Tableau 49 : Protocole de fabrication du cuir de mouton avec utilisation de nourriture insaturée en présence des produits préventifs

## 1.4 Étude de l'influence du finissage sur la teneur en chrome hexavalent dans le cuir

Les formulations, décrites dans le tableau 50, ont été appliquées à la surface d'un cuir de mouton (par spray) ayant été élaboré suivant les bonnes pratiques de tannage. Une résine acrylique et une résine polyuréthane sont testées pour incorporer les colorants et les pigments.

| Finissage      | Formulation  |
|----------------|--|
| Aniline        | 4 couches de résine avec 50 g/L de colorants                       |
| Semi-aniline 1 | 4 couches de résine avec 50 g/L de colorants + 50 g/L de pigments  |
| Semi-aniline 2 | 4 couches de résine avec 50 g/L de colorants + 100 g/L de pigments |
| Pigmenté       | 4 couches de résine avec 200 g/L de pigments                       |

Tableau 50 : Formulation des différents finissages testés

## 2 Méthodes

### 2.1 Dosage du chrome hexavalent par chromatographie ionique

La méthode de dosage du chrome hexavalent dans le cuir est basée sur la norme EN ISO 17075-2:2017 [48]. Le chrome hexavalent, préalablement extrait du cuir, est analysé par chromatographie ionique après dérivation post-colonne à la 1,5 diphénylcarbazine.

#### Mode opératoire

- 2 ± 0,01 g de cuir (broyé ou découpé) sont extraits à l'aide de 100 mL d'un tampon d'extraction phosphaté pendant 3 heures (agitation mécanique).

*Préparation d'1 litre de tampon d'extraction : 22,8 g de  $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  (phosphate de potassium trihydraté) sont dissous dans 900 mL d'eau ultra-pure dans une fiole de 1 000 mL. Le pH de la solution aqueuse est ajusté à un pH  $8,0 \pm 0,2$  à l'aide d'acide orthophosphorique à 70 % avant d'être ajustée à 1000 mL. La solution est dégazée pendant 20 min avec un gaz inerte (azote) pour prévenir l'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent.*

- Après 3 heures d'extraction, une mesure du pH de l'extrait aqueux est réalisée, celui-ci doit être compris entre 7,5 et 8.
- L'extrait est immédiatement filtré à l'aide d'un filtre nylon (0,45 µm) puis injecté sur le système chromatographique.

Mode opératoire pour les vieillissements accélérés

- **Vieillessement en chambre climatique (sans lumière)**

Le vieillissement accéléré sans lumière est réalisé dans une chambre climatique ventilée de type VÖTSCH VCL 0003 {domaine de température +10 à +95°C, domaine d'humidité relative 5 à 98%}.

- Un morceau de cuir (100 x 40 mm) placé dans un bécher de 250 mL est disposé dans l'enceinte climatique VCL 0003.
- Les conditions de température, d'humidité relative et de durée d'exposition testées lors de l'étude des facteurs environnementaux (chapitre 4, partie 1) sont résumées dans le tableau 51.
- A la fin du vieillissement accéléré, l'échantillon de cuir est laissé à refroidir dans un dessiccateur avant de le découper ou de le broyer. La pesée de 2 g et l'extraction sont ensuite réalisées selon le mode opératoire décrit précédemment.

| Température (°C) | Humidité relative (%) | Durée du vieillissement (h) |
|------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 40°C             | 20%                   | 24h                         |
| 40°C             | 50%                   | 24h                         |
| 40°C             | 20%                   | 48h                         |
| 40°C             | 50%                   | 48h                         |
| 80°C             | 20%                   | 24h                         |
| 80°C             | 50%                   | 24h                         |
| 80°C             | 20%                   | 48h                         |
| 80°C             | 50%                   | 48h                         |
| 80°C             | <10% (5%)             | 24h                         |

Tableau 51 : Conditions des vieillissements accélérés en chambre climatique VCL 0003 (sans lumière) et en XENOTEST ALPHA (avec lumière)

- **Vieillessement dans le Xénotest (avec lumière)**

Le vieillissement accéléré avec lumière est réalisé avec un équipement XENOTEST ALPHA de chez ATLAS {domaine d'irradiation de 45 à 90 W/m<sup>2</sup>, domaine de température +25 à +130°C et domaine d'humidité relative 10 à 95%}. Ce dispositif est équipé d'une lampe à arc au xénon qui simule les radiations

visibles (400-700 nm) et ultraviolettes (300-400 nm) représentative de la lumière solaire. L'enceinte de ce dispositif est illustrée en figure 52.

- Un morceau de cuir (100 x 40 mm) est placé sur un support tournant autour de la source lumineuse (figure 51).
- Les conditions de température, d'humidité relative et de durée d'exposition testées lors de l'étude des facteurs environnementaux (chapitre 4, partie 1) sont identiques au tableau 51 (excepté le dernier vieillissement grisé). L'éclairement énergétique est fixé à  $42 \pm 2 \text{ W/m}^2$ .
- A la fin du vieillissement accéléré, l'échantillon de cuir est laissé à refroidir dans un dessiccateur avant de le préparer selon le protocole décrit précédemment.

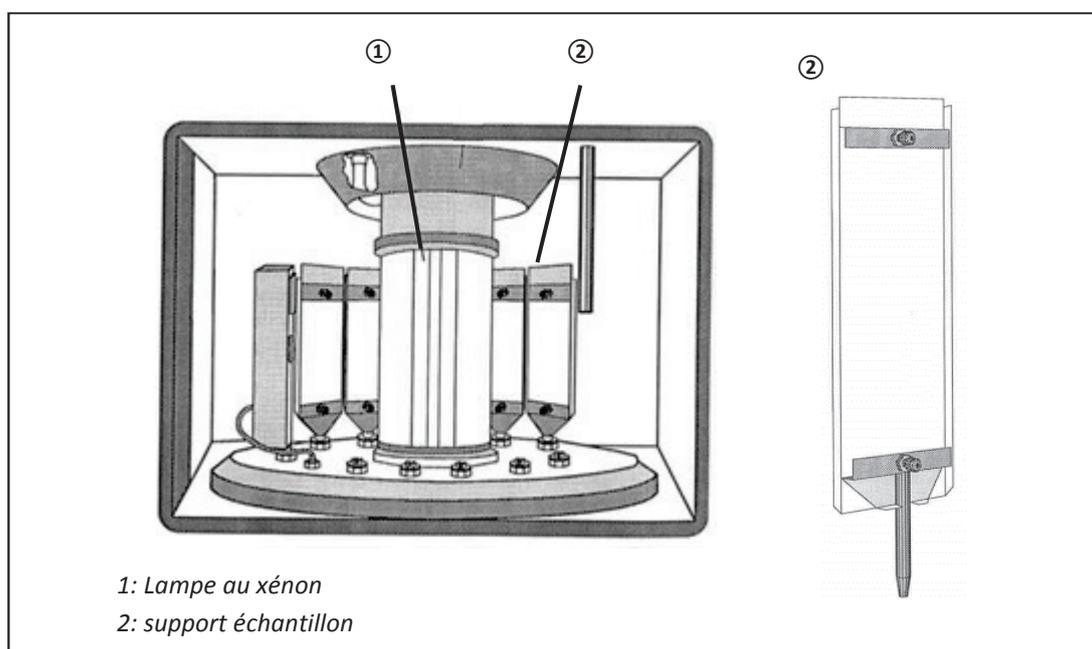


Figure 52 : Enceinte de l'instrument Xénotest ALPHA

#### Equipements et conditions opératoires

L'analyse est réalisée sur une chromatographie d'échanges d'anions Thermo Scientific™ Dionex™ ICS 5000<sup>+</sup> munie :

- d'une pré-colonne THERMO SCIENTIFIC™ DIONEX™ IonPac NG1 (35 x 4 mm ; 10 μm) et d'une colonne analytique THERMO SCIENTIFIC™ DIONEX™ IonPac AS7 (250 x 4 mm ; 10 μm) thermostatées à 30°C.
- d'une boucle d'injection de 100 μL.
- de deux pompes (une pour la phase mobile et une pour le réactif post-colonne).
- de deux passeurs automatiques d'échantillon (50 positions par passeur).
- d'un réacteur post-colonne de 750 μL.

- d'un détecteur UV-Vis à barrettes de diodes ( $\lambda = 540 \text{ nm}$ ).

L'analyse est réalisée en mode isocratique et dure 10 minutes. Le débit de la phase mobile est fixé à 1 mL/min et le débit du réactif post-colonne à 0.33 mL/min.

*La phase mobile est préparée dans de l'eau ultra-pure à l'aide de 33,0 g de sulfate d'ammonium et 8 mL de 28% d'hydroxyde d'ammonium dans une fiole jaugée de 1 000 mL.*

*Le réactif post-colonne est préparé comme suit : 28 mL d'acide sulfurique à 98% sont dissous dans 500 mL d'eau ultra-pure dans une fiole jaugée de 1 000 mL. 0,5 g de 1,5-diphénylcarbazide est dissout dans 100 mL de méthanol. Quand la solution acidifiée a refroidi la solution de 1,5-diphénylcarbazide est ajoutée dans la fiole jaugée de 1 000 mL, puis complétée au trait de jauge à l'aide d'eau ultra pure.*

## 2.2 Dosage du chrome total

Le dosage du chrome total du cuir est déterminé par une méthode d'oxydation en milieu humide selon la norme EN ISO 5398-4:2007 [63].

### Mode opératoire

Les échantillons de cuir sont préparés selon les étapes suivantes :

- 1 g de cuir broyé est minéralisé à l'aide de 15 mL d'acide nitrique à 70% puis 10 mL d'un mélange d'acide sulfurique à 98%/acide perchlorique à 70% dans les proportions 1/3 (v/v).
- Le mélange est porté à ébullition sur une plaque métallique jusqu'à l'oxydation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (virage orange).
- Dès que le mélange de réaction vire à l'orange, diminuer la flamme.
- Après que la couleur a entièrement viré, chauffer modérément pendant au moins 2 min.
- Laisser refroidir et diluer à approximativement 200 mL d'eau ultra-pure.
- Faire bouillir pendant 10 min afin d'éliminer toute trace de chlore.
- Une fois le mélange refroidi, ajouter 5 mL d'acide orthophosphorique à 70%.
- Transvaser dans une fiole de 250 mL, rincer l'erenmeyer et compléter au trait de jauge avec de l'eau ultra-pure.

Le minéralisât est filtré à l'aide d'un filtre RC (0,45  $\mu\text{m}$ ) avant d'être analysé par ICP-OES.

### Equipements et conditions opératoires

Le chrome présent dans le cuir ainsi solubilisé est ensuite analysé par plasma à couplage inductif couplé à un spectromètre d'émission optique (ICP-OES) selon la norme EN ISO 11885. L'analyse est réalisée par THERMO SCIENTIFIC™ ICAP 6000 Series selon les paramètres suivants :

- Longueurs d'onde : 267,7 nm et 283,5 nm
- Etalon interne : Yttrium à 2 mg/L
- Gaz: Argon
- Débit argon plasma: 15 L/min
- Débit gaz auxiliaire: 0,5 L/min
- Débit argon nébuliseur: 0,5 L/min
- Puissance: 1 150 W
- Vitesse d'échantillonnage: 15 tours par minute

### **2.3 Dosage du chrome extractible**

Le dosage du chrome extractible est réalisé selon la norme française NF G52-216 :1976 [64]. Cette méthode propose le dosage du chrome contenu dans les matières solubles dans l'eau d'un cuir.

#### Mode opératoire

- 5 g de cuir broyé sont lixiviés à l'aide de 250 mL d'eau déminéralisée pendant 2 heures.
- L'extrait aqueux est filtré à l'aide d'un filtre RC (0,45 µm) avant d'être analysé par ICP-OES.

L'extrait aqueux est analysé par ICP-OES dans les conditions opératoires décrites précédemment pour l'analyse du chrome total.

### **2.4 Détermination du pH**

La détermination du pH est réalisée selon la norme 4045:2008 [62].

#### Mode opératoire

La mesure du pH est réalisée sur l'extrait aqueux obtenu à partir de 5 g de cuir broyé mis en contact avec 100 mL d'eau déminéralisée pendant 6 heures.

Le pH-mètre utilisé (METROHM avec passeur automatique) est étalonné à l'aide de solutions tampons prêtes à l'emploi de pH 4,005 et pH 7,000.

## 2.5 Détermination des matières grasses

La teneur en matières grasses est déterminée selon la norme EN ISO 4048 :2008 [55].

### Mode opératoire

- L'extraction des matières grasses est réalisée au dichlorométhane par distillation au soxhlet dans une cartouche d'extraction en papier-filtre contenant 5 g de cuir broyé.
- Après 4 heures d'extraction continu, le solvant est évaporé dans une étuve ventilée à  $120^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  pendant 12 heures.
- Le résidu séché contenant les matières grasses est ensuite pesé (balance METTLER XS204DR).

## 2.6 Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode est le nombre de grammes d'iode nécessaire pour saturer les doubles liaisons de 100 g de corps gras. Il est déterminé selon la norme ISO 3961:2013 [56].

### Mode opératoire

- La matière grasse extraite (en paragraphe 2.5) est dissous dans 25 mL d'un mélange de cyclohexane et d'acide acétique glaciale dans les proportions 1/1 (v/v).
- Ajouter 25 mL de réactif de WIJS (chlorure d'iode).
- Boucher le flacon et laisser reposer 2 heures dans l'obscurité.
- Ajouter 20 mL d'iodure de potassium et 100 mL d'eau.
- Titrer au thiosulfate de sodium à 0,1 mol/L jusqu'à que la couleur jaune disparaisse.
- Ajouter quelques gouttes d'amidon et continuer le titrage jusqu'à que la couleur bleue disparaisse.
- Noter le volume du thiosulfate utilisé pour titrer l'échantillon  $V_2$ .
- Réaliser le même protocole pour le blanc (25 mL du mélange cyclohexane/acide acétique glaciale) et noter  $V_1$ .

L'indice d'iode (en g pour 100 g d'huile) est déterminé selon le calcul :

$$ID = \frac{M(I) \times c (V_1 - V_2) \times 0,1}{m}$$

Avec :

- $M(I)$  : masse molaire de l'iode (126,9 g/mol)
- $c$  : concentration du thiosulfate de sodium (0,1 mol/L)

- $V_2$  : volume du thiosulfate utilisé pour titrer l'échantillon (mL)
- $V_1$  : volume du thiosulfate utilisé pour titrer le blanc (mL)
- $m$  : masse de la prise d'essai (g)



## **Références bibliographiques**



## Références bibliographiques

- [1] CTC. <http://www.ctc-services.org>; <http://www.ctcgroupe.com>; <http://www.myctc.fr>
- [2] VITTEAU B., DECAGNY M.N., CAMPAGNA A., FAVIER L., ISSARTEL J., HUMBERT N., HUSTACHE-MATHIEU N., LEPRETRE A.L., LIAUZON R., PONCET T., VALOT E., VUILLERMET C. CTC. **Le cuir dans tous ses états**. 2011
- [3] Documentaire sur France 5. **Ötzi, la momie des glaces**  
<http://www.france5.fr/emission/otzi-la-momie-des-glaces/diffusion-du-05-02-2016-01h25>
- [4] South Tyrol Museum of Archaeology. Italy <http://www.iceman.it/en>
- [5] CTC. **Bande Dessinée Histoire du cuir**. 2011
- [6] Point sellier. <http://point-sellier.com/decoupe-cuir-peau-collet-dosset-croupon>
- [7] BOLTON M.  
**L'élevage des crocodiles en captivité**  
Cahier FAO conservation. 1990
- [8] MANN B.R., MCMILLAN M.M.  
**The Chemistry of Leather Industry (New Zealand Institute of Chemistry)**  
<http://nzic.org.nz/ChemProcesses/animal/5C.pdf>
- [9] SALDINARI L., DUTEL L., PERRE C.  
**Tannage au chrome de peaux humides en CO<sub>2</sub> dense sous pression**  
Rapport scientifique, 336-342, 1999
- [10] JULLIEN I. CTC. **Le tannage au chrome**. 1981
- [11] JULLIEN I., GAVEND G. CTC. **Le cuir : origine et fabrication**. 1998
- [12] BASF. BADISCHE ANILIN ET SODA-FABRIK AG. **L'ABC du tannage au cuir**. 1966
- [13] MARTINETTI R.  
**Contribution à la labellisation "Ecoproduit" de cuirs tannés aux sels de chrome : étude de la mobilité du chrome**.  
Thèse 1994
- [14] DEGACHE E., HANS A.  
**Le cuir : chimie, mécanique et sensualité**.  
Comment ça marche ? n°293
- [15] ECHA. <https://echa.europa.eu/fr/regulations/reach>
- [16] Parlement Européen et du Conseil du 18 décembre 2006. Règlement CE n°1907/2006. Journal officiel de l'Union européenne, L396, 2006

[17] Règlement (UE) n°301/2014 de la commission du 25 mars 2014 modifiant l'annexe XVII du règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne les composés du chrome (VI). Journal officiel de l'Union européenne, L90, 2014

[18] THYSSEN J.P., MENNÉ T., JOHANSEN J.D.

**Hexavalent chromium in leather is now regulated in European Union member states to limit chromium allergy and dermatitis**

Contact Dermatitis 70, 1-2, 2014

[19] THYSSEN J.P., MENNE T.

**Metal allergies, A Review on Exposures, Penetration, Genetics, Prevalence, and Clinical Implications**

Chemical Research in Toxicology 23, 309-318, 2010

[20] CRÉPY M.N.

**Dermatoses professionnelles allergiques aux métaux. Deuxième partie : allergie de contact aux composés du chrome**

INRS. TA 85. 2010

[21] DIRECTIVE 2003/53/CE du parlement européen et du conseil du 18 juin 2003 portant vingt-sixième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (nonylphénol, éthoxylate de nonylphénol et ciment) Journal officiel de l'Union européenne, L178, 2003

[22] THYSSEN J.P., JENSEN P., CARLSEN B.C., ENKILDE K., MENNE T., JOHANSEN J.D.

**The prevalence of chromium allergy in Denmark is currently increasing as a result of leather exposure**

British Journal of Dermatology 161, 1288–1293, 2009

[23] KANERVA L., JOLANKI R., ESTLANDER T., ALANKO K., SAVELA A.

**Incidence Rates of Occupational Allergic Contact Dermatitis Caused by Metals**

American Journal of Contact Dermatitis 11, 155-160, 2000

[24] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR). 2007

[http://www.bfr.bund.de/en/press\\_information/2007/10/chromium\\_vi\\_in\\_leather\\_clothing\\_and\\_shoes\\_problematic\\_for\\_allergy\\_sufferers\\_-9575.html](http://www.bfr.bund.de/en/press_information/2007/10/chromium_vi_in_leather_clothing_and_shoes_problematic_for_allergy_sufferers_-9575.html)

[25] HEDBERG Y., LIDEN C., WALLINDER I. O.

**Chromium released from leather – I: exposure conditions that govern the release of chromium(III) and chromium(VI)**

Contact Dermatitis, 72, 206–215 2015

[26] BREGNBAK D., JOHANSEN J.D., JELLESEN M. S., ZACHARIAE C., MENNÉ T., THYSSEN J.P.

**Chromium allergy and dermatitis: prevalence and main findings**

Contact Dermatitis 73, 261-280, 2015

[27] MORETTO A.

**Hexavalent and trivalent chromium in leather: what should be done?**

Regulatory Toxicology and Pharmacology, 73, 681-686, 2015

- [28] BREGNBAK D., THYSSEN J.P., ZACHARIAE C. JOHANSEN J.D.  
**Characteristics of chromium-allergic dermatitis patients prior to regulatory intervention for chromium in leather: a questionnaire study**  
Contact Dermatitis 71, 338-347, 2014
- [29] CRÉPY M.N.  
**Dermatites de contact aux équipements de protection individuelle (EPI)**  
INRS. TA 81. 2009
- [30] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR). 2007  
**Chromium (VI) in leather clothing and shoes problematic for allergy sufferers!**  
[http://www.bfr.bund.de/en/press\\_information/2007/10/chromium\\_vi\\_in\\_leather\\_clothing\\_and\\_shoes\\_problematic\\_for\\_allergy\\_sufferers\\_-9575.html](http://www.bfr.bund.de/en/press_information/2007/10/chromium_vi_in_leather_clothing_and_shoes_problematic_for_allergy_sufferers_-9575.html)
- [31] HANSEN M.B., RYDIN S., MENNÉ T., DUUS JOHANSEN J.  
**Quantitative aspects of contact allergy to chromium and exposure to chrome-tanned leather**  
Contact Dermatitis 47, 127-134, 2002
- [32] Technical Note 26. Thermo Scientific.  
**Determination of Cr(VI) in Water, Wastewater, and Solid Waste Extracts.**
- [33] RYDIN S.  
**Investigation of the content of CrVI and CrIII in leather products on the Danish market**  
Danish Environmental Protection Agency. 2002
- [34] MICHALSKI R.  
**Determination of Trace Levels of Chromium (VI) in Water**  
Polish Journal of Environmental Studies, 13, 73-77, 2004
- [35] NF T90-043:1988  
**Dosage du chrome (VI) dans les eaux**
- [36] RIUS T., FONT J., CUADROS R., CUADROS S.  
**Inter-laboratory study on hexavalent chromium determination in dyed skins**  
Journal of American Leather Chemists Association, 97, 277–283, 2002
- [37] SCANCAR J., OSTERMAN, BUKOVEC N., MILACIC R.  
**Critical appraisal of analytical procedures for the determination of Cr(VI) in dyed Leather by 1,5 diphenylcarbazide spectrophotometry after sample dilution or color removal**  
Journal of American Leather Chemists Association, 102, 85–92, 2007
- [38] PASTORE P, FAVARO G, BALLARDIN G, DANIELETTO  
**Evidence of Cr(VI) formation during analysis of leather: Proposal of an alternative method of analysis through the ion-chromatographic approach and post-column reaction.**  
Talanta 63, 941-947, 2004
- [39] GANESHJEEVAN R., CHANDRASEKAR R., RADHAKRISHNAN G.  
**A reliable detection method for Cr(VI) in dyed leathers by ion chromatography.**  
Journal of American Leather Chemists Association, 98, 334–350, 2003

- [40] GANESHJEEVAN R., SURESH S., MURALIDHARAN C., RAJA S., MANDAL A.B.  
**Determination of soluble hexavalent chromium in dyed consumer goods improvised by a simple on-line color removal**  
Journal of American Leather Chemists Association, 110, 204–210, 2015
- [41] EN ISO 17075:2007  
**Leather - Chemical tests - Determination of chromium (VI) content**
- [42] EN 16318+A:2016  
**Fertilizers - Determination of trace elements - Determination of chromium (VI) by photometry (method A) and by ion chromatography with spectrophotometric detection (method B)**
- [43] EN 196-10:2009  
**Methods of testing cement - Part 10 : determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement**
- [44] EN 15192:2007  
Characterization of waste and soil - **Determination of chromium (VI) in solid material by alkaline digestion and ion chromatography with spectrophotometric detection**
- [45] EUN KYUNG KANG, SOMI LEE, JIN-HEE PARK, KYUNG-MIN JOO, HYE-JIN JEONG, IH SEOP CHANG  
**Determination of hexavalent chromium in cosmetics products by ion chromatography and postcolumn derivation**  
Contact Dermatitis 54, 244–248,2006
- [46] NF T90-210:2009  
**Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.**
- [47] ISO 4044:2008  
**Leather - Chemical tests - Preparation of chemical test samples**
- [48] EN ISO 17075-2:2017  
**Leather - Chemical tests - Determination of chromium (VI) content in leather – Part 2: Chromatographic method**
- [49] CANDAR V., PALMA J.J., ERYASA Y., REETZ I.  
**The many faces of aging**  
World leather December 2011/January 2012
- [50] REETZ I.  
**Forever young – avoiding ageing in leather?**
- [51] CANDAR V., REETZ I., FERRANTI M.  
**How to avoid eventual formation of Cr(VI) in leathers?**  
International tannery, p 65-75
- [52] PALOP R., PARAREDA J., BALLUS O., MARSAL A.  
**Leather ageing and hexavalent chromium formation as a function of the fat liquoring agent. Part I: Chrome tanned leathers**

Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 92, 200-204, 2008

[53] PALOP R., PARAREDA J., BALLUS O., MARSAL A.

**Leather ageing and hexavalent chromium formation as a function of the fatliquoring agent. Part II: Chrome retanned leathers**

Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 92, 233-237, 2008

[54] GRAF D.

**Formation of Cr(VI) traces in chrome-tanned leather : causes, prevention & latest findings**

Journal of American Leather Chemists Association. 96,169-179, 2001

[55] ISO 4048:2008

**Leather - Chemical tests - Determination of matter soluble in dichloromethane and free fatty acid content**

[56] ISO 3961:1996

**Animal and vegetable fats and oils - Determination of iodine value**

[57] CUQ M.H.

**Nouvelle approche écologique du passage de la peau en cuir par l'étude des interactions chrome/collagène/colorants/lipides.**

Thèse 1998

[58] HAUBER C.

**Sources, Detection and Avoidance of Hexavalent Chromium in Leather and Leather Products**

United Nations Industrial Development Organization. 1999

[59] HAUBER C.

**Formation, prevention & determination of Cr(VI) in leather. A short overview of recent publications**

United Nations Industrial Development Organization. 2000

[60] FONT J., RIUS A., MARSAL A., SANCHEZ D., HAUBER C., TOMMASELLI M.

**Prevention of chromium (VI) formation by improving the tannery processes**

Eurocongress of the International Union of Leather Technicians and Chemists Societies. 2006

[61] FUCK W.F., GUTTERRES M., MARCILIO N.R, BORDINGNON S.

**The influence of chromium supplied by tanning and wet finishing processes on the formation in Cr(VI) in leather**

Brazilian Journal of Chemical Engineering. 28,221-228 2011

[62] EN ISO 4045:2008

**Leather - Chemical Tests - Determination of pH**

[63] EN ISO 5398-4:2007

**Leather - Chemical determination of chromic oxide content - Part 4: Quantification by inductively coupled plasma - optical emission spectrometer (ICP-OES)**

[64] NF G52-216:1976

**Cuirs et peaux - Analyse chimique du cuir - Dosage du chrome dans les matières solubles dans l'eau (méthode spectrophotométrique)**

[65] EN ISO 11885:2007

**Water quality - Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)**

[66] DUCAUZE C.

**Chimie analytique, analyse chimique et chimométrie, concepts, démarche et méthodes**

Lavoisier TEC & DOC 2014

[67] BACCINI A.

**Statistique Descriptive Multidimensionnelle (pour les nuls)**

Institut de mathématiques de Toulouse, 2010

<https://www.math.univ-toulouse.fr/~baccini/zpedago/asdm.pdf>

[68] **L'analyse en composantes principales en pratique**

<http://www.foad-mooc.auf.org/IMG/pdf/M04-4.pdf>

[69] FATHIMA N. N., RAGHAVA RAO J., UNNI NAIR B.

**Chromium (VI) formation: thermal studies on chrome salt and chrome tanned hide powder**

Journal of American Leather Chemists Association, 96, 444-451, 2001

[70] GIRARDI V., CALVANESE G., NAVIGLIO B., ZOLLO F.

**Study on the chromium (VI) formation in leather after ageing**

[71] CONGZHENG Y., PENGJIE L., GENXING S., LIMING D. AND HUIJUN R.

**The influence of relative humidity on the level of Cr(VI) in chrome-tanned leather**

Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 89, 194–198, 2004

[72] HEDBERG Y., LIDÉN C., WALLINDER I. O.

**Chromium released from leather – I: exposure conditions that govern the release of chromium(III) and chromium(VI)**

Contact Dermatitis, 72, 206–215, 2015

[73] HEDBERG Y., LIDÉN C.

**Chromium (III) and chromium (VI) release from leather during 8 months of simulated use**

Contact Dermatitis, 75, 82–88, 2016

[74] MATHIASON F., LIDÉN C., AND HEDBERG Y.

**Chromium released from the leather – II: the importance of environmental parameters**

Contact Dermatitis, 72, 275–285, 2015

[75] FUCH W.F., GUTTERRES M., MARCILIO N.R, BORDIGNON S.

**The influence of chromium supplied by tanning and wet finishing processes on the formation in Cr(VI) in leather**

Brazilian Journal of Chemical Engineering, 28, 221-228, 2011

[76] ISIK N.O., KARAVANA H. A.

**The changes on some chemical properties of artificially aged garment leathers**

International Conference on Advanced Materials and Systems, 2010

[77] HUI C., ZHIHUA S.

**Influence of fat-liquoring components on Cr(VI) levels**

Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 89, 257-259, 2005

[78] prEn ISO 17075-3

**Leather - Chemical determination of chromium (VI) content in leather - Part 3 : thermal pre-ageing of leather and determination of hexavalent chromium**

[79] HAUBER C., GERMANN H. P.

**Le chromate dans le cuir, enquête sur la possible formation et le soin à éviter**

IDC Leder & Häute Markt. 2014

[80] FONT J., CUADROS R., LALUEZA J., ORUS C., REYES M., COSTA J., MARSAL A.

**A Presence of chromium (VI) in sheepskins: influence of tannery processes**

Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. 83, 91-95, 1999

[81] FONT J., CUADROS R., REYES M, MARSAL A.

**Influence of various factors on chromium (VI) formation by photo-ageing**

Journal- Society of Leather Technologists and Chemists. 83, 300-306, 1999

[82] CTC. **Dictionnaire technique de la maroquinerie.** 2015

[83] CTC. **B.D. à la découverte de la maroquinerie.** 2003

[84] PEYRE J.L., RIVARD R.

**Art et techniques du cuir.** 2011

[85] CAMPAGNA A., COUDERT T., CUMIN C.), GELAS W., JARDIN P., POIVERT J.C., VITTEAU B.

CTC. **La chaussure sous toutes ses coutures.** 2008

[86] CTC. B.D. **La chaussure, secrets de fabrication.** 2003



# Liste des tableaux



## **Liste des tableaux**

|   |    |
|---|----|
| Tableau 1 : Extrait de la publication [37] du tableau IV « détermination des concentrations de Cr (VI) dans les échantillons de cuir par spectrophotométrie à l'aide du 1,5 diphénylcarbazine. Avant l'analyse, les extraits de cuir ont été dilués 1: 5 ou décolorés par RP-C18 ou Florisil» ..... | 38 |
| Tableau 2 : Extrait de la publication [40] du tableau IV «Comparaison des résultats de Cr (VI) pour des échantillons réels de différentes couleurs. Analyses par l'IUC / ISO officiel et la méthode proposée»   | 40 |
| Tableau 3 : Propriétés des colorants acide et métallifère étudiés.....  | 44 |
| Tableau 4 : Résultats des concentrations retrouvées en chrome hexavalent ( $\mu\text{g/L}$ ).....   | 48 |
| Tableau 5 : Résultats des biais absolus par rapport aux valeurs théoriques en chrome hexavalent ( $\mu\text{g/L}$ )<br>.....  | 49 |
| Tableau 6 : Résultats des biais relatifs par rapport aux valeurs théoriques en chrome hexavalent (%)<br>.....   | 49 |
| Tableau 7 : Résultats des dopages réalisés à la limite de quantification présumée à 5 $\mu\text{g/L}$ (0,25 mg/kg) de chrome hexavalent .....   | 51 |
| Tableau 8 : Interprétation des paramètres d'exactitude de la limite de quantification présumée à 5 $\mu\text{g/L}$ (0,25 mg/kg) de chrome hexavalent .....  | 51 |
| Tableau 9 : Résultats des dopages réalisés à la limite de quantification présumée à 5 $\mu\text{g/L}$ soit 0,25 mg/kg de chrome hexavalent et estimation des rendements .....   | 53 |
| Tableau 10 : Résultats des dopages réalisés à 50 $\mu\text{g/L}$ soit 2,5 mg/kg de chrome hexavalent et estimation des rendements .....   | 53 |
| Tableau 11 : Résultats des dopages réalisés à 1000 $\mu\text{g/L}$ soit 50 mg/kg de chrome hexavalent et estimation des rendements .....  | 54 |
| Tableau 12 : Interprétation des paramètres d'exactitude de la méthode d'analyse pour chaque niveau de concentration .....   | 56 |
| Tableau 13 : Estimation des erreurs aléatoires liées à la reproductibilité du laboratoire ( $U_{RW}$ ) pour la limite de quantification présumée à 5 $\mu\text{g/L}$ soit 0,25 mg/kg de chrome hexavalent.....  | 57 |
| Tableau 14 : Estimation des erreurs systématiques liées au biais du laboratoire ( $U_b$ ) pour l'étude de la fonction d'étalonnage .....  | 58 |
| Tableau 15 : Résumé des incertitudes et détermination des incertitudes élargies pour les trois niveaux concentration étudiés .....  | 58 |
| Tableau 16 : Résultats de l'essai inter-laboratoire réalisé en 2014 entre 15 laboratoires européens   | 60 |
| Tableau 17 : Influence de la taille des pièces de cuir sur la quantité de chrome hexavalent (mg/kg) .   | 62 |
| Tableau 18 : Résultats bruts du chrome hexavalent, du chrome total et du chrome extractible, du pH, de la matière grasse et de l'indice d'iode sur le coupon de 14 cuirs de bovin, choisis aléatoirement chez un fabricant français de chaussures.....  | 78 |
| Tableau 19 : Extrait de la publication [70] du tableau 2 « Évolution de la teneur en chrome (VI) sur les croûtes de cuir : tel quel, après vieillissement dans une chambre climatique et dans une étuve » ....  | 89 |
| Tableau 20 : Conditions opératoires réalisées sur les 4 cuirs étudiés.....  | 91 |

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 21 : Domaine expérimental du plan d'expérience et valeurs choisies pour les 4 paramètres  | 91  |
| Tableau 22 : Plan d'expérience à l'aide d'une matrice factorielle complète  | 92  |
| Tableau 23 : Analyse de variance pour la réponse $Y_1$ du cuir A  | 93  |
| Tableau 24 : Résultats des essais n°33 et 34  | 101 |
| Tableau 25 : Différents essais de fabrication du cuir   | 105 |
| Tableau 26 : Extrait de la publication [1] du tableau VIII « Influence des tanins végétaux sur la formation de chrome (VI) dans des cuirs tannés au chrome après traitement thermique » | 111 |
| Tableau 27 : Différentes familles des produits préventifs   | 112 |
| Tableau 28 : Association des différentes catégories de produits préventifs  | 115 |
| Tableau 29 : Résultats du cycle de vie du cuir des sacs à main  | 119 |
| Tableau 30 : Récapitulatif des résultats de chrome hexavalent dans le cuir tout au long de son cycle de vie, du cuir à l'utilisation des chaussures soudées en France et en Chine       | 123 |
| Tableau 31 : Récapitulatif des résultats de chrome hexavalent dans le cuir tout au long de son cycle de vie, du cuir à l'utilisation des chaussures injectées en France                 | 124 |
| Tableau 32 : Produits commerciaux utilisés pour la fabrication des cuirs  | 136 |
| Tableau 33 : Protocole de fabrication du cuir A   | 137 |
| Tableau 34 : Protocole de fabrication du cuir B   | 138 |
| Tableau 35 : Protocole de fabrication du cuir C   | 138 |
| Tableau 36 : Protocole de fabrication du cuir D   | 139 |
| Tableau 37 : Protocole de fabrication du cuir de veau respectant toutes les bonnes pratiques  | 140 |
| Tableau 38 : Protocole de fabrication du cuir de veau sans rinçage après l'étape de tannage   | 141 |
| Tableau 39 : Protocole de fabrication du cuir de veau sans murissement après l'étape de tannage   | 142 |
| Tableau 40 : Protocole de fabrication du cuir de veau avec utilisation d'ammoniaque   | 143 |
| Tableau 41 : Protocole de fabrication du cuir de veau avec utilisation de nourriture insaturée  | 144 |
| Tableau 42 : Protocole de fabrication du cuir de veau sans rinçage pendant le corroyage   | 145 |
| Tableau 43 : Protocole de fabrication du cuir de veau avec un pH de fin de processus élevé  | 146 |
| Tableau 44 : Protocole de fabrication du cuir de veau respectant aucunes des bonnes pratiques   | 147 |
| Tableau 45 : Protocole de fabrication du cuir de mouton respectant les bonnes pratiques   | 148 |
| Tableau 46 : Protocole de fabrication du cuir de mouton avec utilisation de nourriture insaturée  | 149 |
| Tableau 47 : Protocole de fabrication du cuir de mouton respectant aucunes des bonnes pratiques   | 150 |
| Tableau 48 : Protocole de fabrication du cuir de mouton respectant toutes les bonnes pratiques en présence des produits préventifs  | 151 |
| Tableau 49 : Protocole de fabrication du cuir de mouton avec utilisation de nourriture insaturée en présence des produits préventifs  | 152 |
| Tableau 50 : Formulation des différents finissages testés   | 153 |
| Tableau 51 : Conditions des vieillissements accélérés en chambre climatique VCL 0003 (sans lumière) et en XENOTEST ALPHA (avec lumière)   | 154 |

## Liste des illustrations



## **Liste des illustrations**

|   |    |
|---|----|
| Figure 1 : Coupe d'une peau de mammifère [5] .....  | 18 |
| Figure 2 : Cartographie d'une peau de mammifère [6] .....   | 19 |
| Figure 3 : Peau de crocodile .....  | 20 |
| Figure 4 : Rupture de la liaison soufre-soufre dans la liaison cystine de la kératine [8].....  | 21 |
| Figure 5 : Hydrolyse des groupements amides du collagène [8] .....  | 22 |
| Figure 6 : Acides aminés importants pour le tannage au chrome [14].....   | 27 |
| Figure 7 : Simplification de la molécule de collagène en fonction du pH .....   | 27 |
| Figure 8 : Exemple de complexe entre le chrome et les chaînes peptidiques du collagène [13] .....   | 29 |
| Figure 9 : Cuirs tannés à l'aide du sulfate basique de chrome .....   | 29 |
| Figure 10 : Dermatite de contact allergique au chrome hexavalent de cuir de chaussures [29] .....   | 32 |
| Figure 11: Distribution relative des espèces de chrome hexavalent dans l'eau en fonction du pH et de la concentration de chrome hexavalent [31] .....   | 35 |
| Figure 12 : Evolution de la méthode d'analyse pour la détermination du chrome hexavalent dans le cuir.....  | 41 |
| Figure 13 : Schéma d'une chromatographie ionique couplée à un système de dérivation post-colonne .....  | 43 |
| Figure 14 : Schéma d'une chromatographie ionique couplée à un système de dérivation post-colonne .....  | 43 |
| Figure 15 : Efficacité de la pré-colonne IonPac NG1, injection directe d'un extrait contenant le colorant rouge acide sans pré-colonne (a), (b) avec pré-colonne IonPac NG1 pour le colorant acide et (c) avec pré-colonne IonPac NG pour le colorant métallifère ..... | 46 |
| Figure 16 : Représentation graphique des biais relatifs par rapport aux concentrations théoriques selon l'approche EMA pour l'étude de la fonction d'étalonnage du chrome hexavalent par chromatographie ionique.....   | 49 |
| Figure 17 : Représentation graphique des paramètres d'exactitude de la limite de quantification pré-supposée à 5 µg/L soit 0,25 mg/kg de chrome hexavalent .....  | 52 |
| Figure 18 : Détermination du rendement moyen (%) sur les trois niveaux de concentration .....   | 54 |
| Figure 19 : Influence de la préparation broyage/découpage des cuirs sur la quantité de chrome hexavalent extraite.....  | 61 |
| Figure 20 : Comparaison de la structure de fibres de collagène entre le croupon (photographie de gauche) et le collet (photographie de droite) au sein d'une même peau de veau observée au microscope optique au grossissement (x46).....                               | 68 |
| Figure 21 : Détermination de la teneur en chrome hexavalent (mg/kg) en fonction de la zone d'échantillonnage dans une même peau de veau .....   | 69 |
| Figure 22 : Détermination de la teneur en chrome hexavalent (mg/kg) en fonction de l'échantillonnage dans la région du collet d'une même peau de veau .....   | 69 |
| Figure 23 : Détermination de la teneur en chrome hexavalent (mg/kg) en fonction de la zone d'échantillonnage (croupon et collet) dans 10 cuirs de bovin.....  | 70 |
| Figure 24 : Comparaison de la structure de fibres de collagène entre le centre (photographie de gauche) et le collet (photographie de droite) dans une même peau de mouton observée au microscope optique au grossissement (x46).....                                   | 71 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 25 : Echantillonnage sur une même peau de mouton .....  | 72  |
| Figure 26 : Comparaison de la structure de fibres de collagène entre le ventre (photographie de gauche) et la tête (photographie de droite) dans une même peau de crocodile observée au microscope optique au grossissement (x46). ..... | 72  |
| Figure 27 : Détermination de la teneur en chrome hexavalent (mg/kg) en fonction de la zone d'échantillonnage dans une même peau de crocodile .....   | 73  |
| Figure 28 : Mécanisme d'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent par l'intermédiaire des matières grasses présentes dans le cuir [51] .....  | 74  |
| Figure 29 : Diagramme potentiel – pH [57].....   | 75  |
| Figure 30 : Matrice des valeurs propres et graphique correspondant à cette matrice .....   | 80  |
| Figure 31 : Projection des variables sur les principaux axes .....   | 81  |
| Figure 32 : Compilation des résultats obtenus entre 2015 et 2016 pour la double détermination chrome hexavalent et pH sur le même cuir .....   | 82  |
| Figure 33 : Etude graphique des effets et des interactions des quatre facteurs sur la formation de chrome hexavalent pour les quatre cuirs étudiés.....  | 94  |
| Figure 34 : Illustration des conditions de stockage de chaque demi-peau.....   | 96  |
| Figure 35 : Evolution de la teneur en chrome hexavalent de chaque cuir pendant un an de vieillissement .....   | 98  |
| Figure 36 : Evolution de la teneur en chrome hexavalent pendant un an en chambre climatique.....   | 99  |
| Figure 37 : Evolution de la teneur en chrome hexavalent pendant un an à la tannerie.....   | 100 |
| Figure 38 : Evolution de la teneur en chrome hexavalent pendant un an de vieillissement pour le cuir C.....  | 100 |
| Figure 39 : Représentation des 34 vieillissements sur les axes $F_1$ et $F_2$ .....  | 103 |
| Figure 40 : Teneur en chrome hexavalent dans les cuirs de mouton pour chaque essai à $t_0$ (mg/kg).....  | 106 |
| Figure 41 : Vieillissement naturel à la tannerie avec et sans lumière du jour .....  | 107 |
| Figure 42 : Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de veau après 3 de mois de vieillissement naturel à la tannerie .....   | 108 |
| Figure 43 : Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de veau après 3 de mois de vieillissement naturel à la tannerie .....   | 108 |
| Figure 44 : Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de veau après vieillissement artificiel .....   | 110 |
| Figure 45 : Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de mouton pour chaque produit préventif testé.....  | 113 |
| Figure 46 : Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de mouton pour chaque produit préventif testé.....  | 113 |
| Figure 47 : Les trois types de finissage du cuir [22] .....  | 116 |
| Figure 48 : Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de mouton finis (polyuréthane) après vieillissement artificiel.....   | 117 |
| Figure 49 : Différentes opérations du montage soudé réalisées sur les chaussures de l'étude.....   | 121 |
| Figure 50 : Echantillonnage des chaussures.....  | 122 |
| Figure 51 : Photographies des quatre cuirs de veau étudiés dans le chapitre 4, partie 1. ....  | 139 |
| Figure 52 : Enceinte de l'instrument Xénotest ALPHA .....  | 155 |

# **ANNEXES**



Annexes

Annexe 1 : Tableau de validation de la méthode d'analyse du chrome hexavalent par chromatographie ionique

ETUDE DE LA FONCTION D'ETALONNAGE

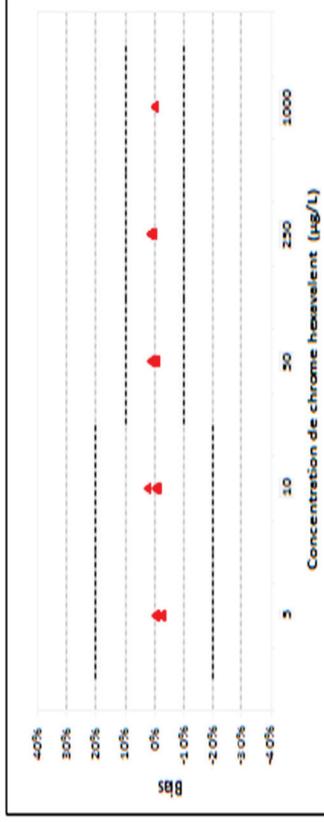
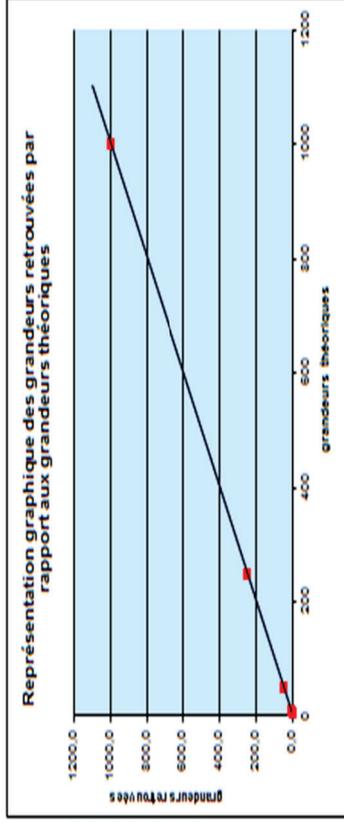
|            |                   |           |  |
|------------|-------------------|-----------|--|
| Paramètre: | Chrome hexavalent | Appareil: | CHRO 075 (ICS 5000+1)                                    |
| Code CAS:  | 17716-50-9        | Méthode:  | Standardisation Chromato Ionique indirecte / rationnelle |
| Unité:     | µg/L              |           |  |

| TABLEAU DES VALEURS D'INFORMATIONS |           |            |            |             |              |           |
|------------------------------------|-----------|------------|------------|-------------|--------------|-----------|
| étalonnage                         | niv1<br>5 | niv2<br>10 | niv3<br>50 | niv4<br>250 | niv5<br>1000 | Opérateur |
| gamme 1 15-mai-15                  | 4,30      | 9,89       | 50,33      | 250,50      | 999,86       | MF        |
| gamme 2 18-mai-15                  | 4,37      | 10,23      | 50,84      | 254,30      | 998,88       | MF        |
| gamme 3 19-mai-15                  | 4,86      | 9,96       | 49,98      | 253,32      | 999,17       | MF        |
| gamme 4 20-mai-15                  | 4,37      | 9,98       | 50,45      | 253,49      | 999,11       | MF        |
| gamme 5 22-mai-15                  | 4,99      | 9,92       | 49,73      | 250,46      | 999,90       | MF        |

| TABLEAU DES GRANDEURS RETROUVEES |      |       |       |        |        |  |
|----------------------------------|------|-------|-------|--------|--------|--|
| étalonnage                       | niv1 | niv2  | niv3  | niv4   | niv5   |  |
| gamme 1 15-mai-15                | 4,30 | 9,89  | 50,33 | 250,50 | 999,86 |  |
| gamme 2 18-mai-15                | 4,37 | 10,23 | 50,84 | 254,30 | 998,88 |  |
| gamme 3 19-mai-15                | 4,86 | 9,96  | 49,98 | 253,32 | 999,17 |  |
| gamme 4 20-mai-15                | 4,37 | 9,98  | 50,45 | 253,49 | 999,11 |  |
| gamme 5 22-mai-15                | 4,99 | 9,92  | 49,73 | 250,46 | 999,90 |  |

| TABLEAU DES BIAIS   |            |            |            |            |            |  |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|
| étalonnage          | niv1       | niv2       | niv3       | niv4       | niv5       |  |
| gamme 1 15/05/2015  | -1,94%     | -1,10%     | 0,65%      | 0,20%      | -0,01%     |  |
| gamme 2 18/05/2015  | -0,66%     | 2,29%      | 1,69%      | 1,72%      | -0,11%     |  |
| gamme 3 19/05/2015  | -2,90%     | -0,44%     | -0,04%     | 1,33%      | -0,08%     |  |
| gamme 4 20/05/2015  | -0,68%     | -0,16%     | 0,89%      | 1,40%      | -0,09%     |  |
| gamme 5 22/05/2015  | -0,30%     | -0,89%     | -0,54%     | 0,18%      | -0,01%     |  |
| <b>biais toléré</b> | <b>20%</b> | <b>20%</b> | <b>10%</b> | <b>10%</b> | <b>10%</b> |  |

| TABLEAU DES BIAIS       |              |             |             |             |              |  |
|-------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--|
| étalonnage              | niv1         | niv2        | niv3        | niv4        | niv5         |  |
| gamme 1 15/05/2015      | -0,10        | -0,11       | 0,33        | 0,50        | -0,14        |  |
| gamme 2 18/05/2015      | -0,03        | 0,23        | 0,84        | 4,30        | -1,12        |  |
| gamme 3 19/05/2015      | -0,15        | -0,04       | -0,02       | 3,32        | -0,83        |  |
| gamme 4 20/05/2015      | -0,03        | -0,02       | 0,45        | 3,49        | -0,89        |  |
| gamme 5 22/05/2015      | -0,01        | -0,08       | -0,27       | 0,46        | -0,10        |  |
| <b>Moyenne biais</b>    | <b>-0,06</b> | <b>0,00</b> | <b>0,26</b> | <b>2,42</b> | <b>-0,62</b> |  |
| <b>Ecart type biais</b> | <b>0,05</b>  | <b>0,14</b> | <b>0,43</b> | <b>1,81</b> | <b>0,47</b>  |  |



Commentaires: Validé par approche EMA, en comparant graphiquement les biais observés aux EMA fixés par l'expérimentateur.

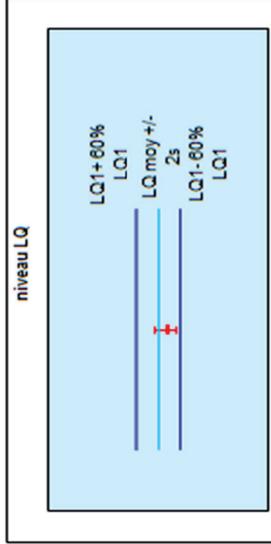
ETUDE DES RENDEMENTS

| Rendement matrice 1                              |                              | Chrome hexavalent | Appareil: CHRO 075 (ICS 5000.1) |        |       |            |          |           |                 |
|--|------------------------------|-------------------|---------------------------------|--------|-------|------------|----------|-----------|-----------------|
| Paramètre:                                       | 7778-50-9                    | Méthode:          | Solide/liquide-Chromato Ionique |        |       |            |          |           |                 |
| Code C.A.S.:                                     | µg/L                         | Norme:            | ISO 17075 et GAC.CTC-C-CG-0     |        |       |            |          |           |                 |
| Unité:   |                              |                   |                                 |        |       |            |          |           |                 |
| Cuir   |                              |                   |                                 |        |       |            |          |           |                 |
| Teneur avant Ajout                               | théorique Niveau Bas         | Ajouts Mesurés 1  | Ajouts Mesurés 2                | Rdt 1  | Rdt 2 | Moyenne    | Variance | Biais moy | Biais 2frdt moy |
| Série  |                              |                   |                                 |        |       |            |          |           |                 |
| 15/05/2015                                       | 0,25                         | 0,236             | 0,237                           | 94,37  | 94,65 | 94,51      | 0,04     | 1,71%     | 2,01%           |
| 18/05/2015                                       | 0,25                         | 0,230             | 0,222                           | 91,91  | 88,67 | 90,29      | 5,25     | -0,94%    | -4,43%          |
| 19/05/2015                                       | 0,25                         | 0,256             | 0,238                           | 102,33 | 95,01 | 98,67      | 26,79    | 10,29%    | 2,40%           |
| 20/05/2015                                       | 0,25                         | 0,211             | 0,231                           | 84,59  | 92,39 | 88,49      | 30,42    | -8,83%    | -0,42%          |
| 22/05/2015                                       | 0,25                         | 0,229             | 0,231                           | 91,60  | 92,30 | 91,95      | 0,25     | -1,27%    | -0,52%          |
| Teneur avant Ajout                               | théorique Niveau Bas         | Ajouts Mesurés 1  | Ajouts Mesurés 2                | Rdt 1  | Rdt 2 | Moyenne    | Variance | Biais moy | Biais 2frdt moy |
| Série  |                              |                   |                                 |        |       |            |          |           |                 |
| 15/05/2015                                       | 2,5                          | 2,30              | 2,33                            | 92,15  | 93,21 | 92,68      | 0,566    | -0,71%    | 0,44%           |
| 18/05/2015                                       | 2,5                          | 2,21              | 2,24                            | 88,31  | 88,79 | 89,05      | 1,092    | -4,84%    | -3,25%          |
| 19/05/2015                                       | 2,5                          | 2,41              | 2,40                            | 96,33  | 95,98 | 96,15      | 0,063    | 3,80%     | 3,42%           |
| 20/05/2015                                       | 2,5                          | 2,35              | 2,36                            | 93,92  | 94,40 | 94,16      | 0,115    | 1,21%     | 1,72%           |
| 22/05/2015                                       | 2,5                          | 2,32              | 2,28                            | 92,68  | 91,27 | 91,97      | 1,000    | -0,13%    | -1,66%          |
| Teneur avant Ajout                               | Ajouts théorique Niveau Haut | Ajouts Mesurés 1  | Ajouts Mesurés 2                | Rdt 1  | Rdt 2 | Moyenne    | Variance | Biais moy | Biais 2frdt moy |
| Série  |                              |                   |                                 |        |       |            |          |           |                 |
| 15/05/2015                                       | 50                           | 48,9              | 49,1                            | 97,87  | 98,20 | 98,03      | 0,054    | 1,97%     | 2,31%           |
| 18/05/2015                                       | 50                           | 46,6              | 46,6                            | 93,11  | 93,14 | 93,13      | 0,001    | -2,99%    | -2,95%          |
| 19/05/2015                                       | 50                           | 49,2              | 49,4                            | 98,35  | 98,79 | 98,57      | 0,100    | 2,47%     | 2,93%           |
| 20/05/2015                                       | 50                           | 47,9              | 47,7                            | 95,71  | 95,40 | 95,56      | 0,050    | -0,28%    | -0,61%          |
| 22/05/2015                                       | 50                           | 47,3              | 47,3                            | 94,59  | 94,63 | 94,61      | 0,001    | -1,45%    | -1,40%          |
| Plage [min;max] µg/L                             | 0,25                         | 2,5               | 50                              |        |       |            |          |           |                 |
| Nb de serie: n                                   | 5                            | 5                 | 5                               |        |       |            |          |           |                 |
| Nb de répétition: r                              | 2                            | 2                 | 2                               |        |       |            |          |           |                 |
| Variance de repetabilité: $s_{r,r}^2$            | 12,54884                     | 0,567312          | 0,0410371                       |        |       |            |          |           |                 |
| Variance des moyennes: $s_m^2$                   | 15,745                       | 6,969             | 5,279                           |        |       |            |          |           |                 |
| Variance inter serie: $s^2$                      | 9,470                        | 6,686             | 5,259                           |        |       |            |          |           |                 |
| Variance de fidelité intermédiaire: $s_M^2$      | 22,019                       | 7,253             | 5,300                           |        |       | Moyenne    |          |           |                 |
| Ub: biais du rdt                                 | 0,0427                       | 0,0238            | 0,0196                          |        |       | 2,87%      |          |           |                 |
| Rendement moyen: Rdt                             | 92,8                         | 92,8              | 96,0                            |        |       | 93,85%     |          |           |                 |
| Acceptable si $60 < Rdt < 120\%$                 | Acceptable                   | Acceptable        | Acceptable                      |        |       | Acceptable |          |           |                 |
| Ecart type de fidelité intermédiaire en %: $s_M$ | 4,69%                        | 2,69%             | 2,30%                           |        |       | 3,23%      |          |           |                 |
| Acceptable si Ecart type $< 10\%$                | Acceptable                   | Acceptable        | Acceptable                      |        |       | Acceptable |          |           |                 |
| C.V. de fidelité intermédiaire: $s_M$            | 5,1                          | 2,9               | 2,4                             |        |       | 3,4        |          |           |                 |

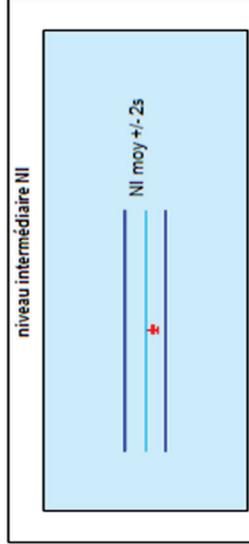
ETUDE DE L'EXACTITUDE

|            |                   |            |                        |
|------------|-------------------|------------|------------------------|
| Paramètre: | Chrome hexavalent | Appareil:  | CHRO075 (ICS 5000+)    |
| Code CAS:  | 7778-50-9         | Méthode:   | Idelluide-Chromato Ion |
| Unité:     | µg/L              | Norme:     | 17075 et GAC CTC-C-Q   |
|            |                   | Matrice 1: | Cuir                   |
|            |                   | Opérateur: | MF                     |

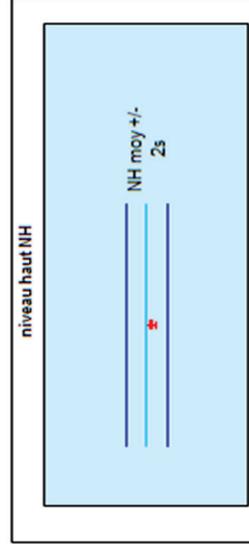
| Série      | Rép  |      |   | Valeur |                         |
|------------|------|------|---|--------|-------------------------|
|            | 1    | 2    | 3 | moy    | variance s <sup>2</sup> |
| 15/05/2015 | 4,72 | 4,73 |   | 4,73   | 0,0001                  |
| 18/05/2015 | 4,60 | 4,43 |   | 4,51   | 0,0131                  |
| 19/05/2015 | 5,12 | 4,75 |   | 4,93   | 0,0670                  |
| 20/05/2015 | 4,23 | 4,62 |   | 4,42   | 0,0761                  |
| 22/05/2015 | 4,58 | 4,62 |   | 4,60   | 0,0006                  |



| Série      | Rép   |       |   | Valeur |                         |
|------------|-------|-------|---|--------|-------------------------|
|            | 1     | 2     | 3 | moy    | variance s <sup>2</sup> |
| 15/05/2015 | 46,07 | 46,60 |   | 46,34  | 0,1415                  |
| 18/05/2015 | 44,15 | 44,89 |   | 44,52  | 0,2731                  |
| 19/05/2015 | 48,17 | 47,99 |   | 48,08  | 0,0158                  |
| 20/05/2015 | 46,96 | 47,20 |   | 47,08  | 0,0288                  |
| 22/05/2015 | 46,34 | 45,63 |   | 45,99  | 0,2499                  |



| Série      | Rép    |        |   | Valeur |                         |
|------------|--------|--------|---|--------|-------------------------|
|            | 1      | 2      | 3 | moy    | variance s <sup>2</sup> |
| 15/05/2015 | 978,66 | 981,95 |   | 980,31 | 5,4120                  |
| 18/05/2015 | 931,06 | 931,44 |   | 931,25 | 0,0699                  |
| 19/05/2015 | 983,48 | 987,95 |   | 985,71 | 9,9905                  |
| 20/05/2015 | 957,13 | 953,98 |   | 955,56 | 4,9550                  |
| 22/05/2015 | 945,92 | 946,35 |   | 946,13 | 0,0912                  |



| PARAMETRES D'EXACTITUDE                           |          |                      |             |
|---|----------|----------------------|-------------|
| valeur de référence                               | LQ       | Niveau Intermédiaire | Niveau haut |
| Type d'échantillon                                | Dopage   | Dopage               | Dopage      |
| Valeur de référence                               | 5        | 50                   | 1000        |
| EMV de zéro ref (1)                               | 20%      | 20%                  | 20%         |
| incertitude de zéro ref                           | 5,00%    | 5,00%                | 5,00%       |
| nombre de répétitions                             | 5        | 5                    | 5           |
| nombre de répétitions par facteur                 | 2        | 2                    | 2           |
| variance de répétabilité intrazéro ref (2)        | 0,0314   | 0,1418               | 4,1037      |
| variance de moyennes zéro ref (2)                 | 0,0394   | 1,7423               | 527,9312    |
| variance interfacteurs (2)                        | 0,0237   | 1,6714               | 525,8793    |
| variance de fidélité intermédiaire zéro ref (2)   | 0,0550   | 1,8182               | 529,9630    |
| Moyenne globale                                   | 4,64     | 46,40                | 959,79      |
| écart type de fidélité intermédiaire zéro ref (2) | 0,23     | 1,35                 | 23,02       |
| CV de fidélité intermédiaire zéro ref (2)         | 5,1%     | 2,9%                 | 2,4%        |
| EMV - zéro ref                                    | 1,00     | 10,00                | 200,00      |
| ref + 1 zéro ref                                  | 6,00     | 60,00                | 1200,00     |
| zéro ref + 2 zéro ref                             | 5,11     | 49,09                | 1005,84     |
| zéro ref - 2 zéro ref                             | 4,17     | 43,71                | 913,75      |
| ref - 1 zéro ref                                  | 4,00     | 40,00                | 800,00      |
| incertitude de type zéro ref                      | 0,25     | 2,50                 | 50,00       |
| écart normalisé EN (biais)                        | 1,33     | 1,40                 | 0,79        |
| critère   | 2        | 2                    | 2           |
| Exactitude de la méthode                          | VERIFIEE | VERIFIEE             | VERIFIEE    |
| Jurateur de la méthode                            | VERIFIEE | VERIFIEE             | VERIFIEE    |
| Exactitude de la méthode (%)                      | 5        | 3                    | 2           |
| Jurateur de la méthode (%)                        | 9        | 9                    | 6           |

INCERTITUDES

Erreurs aléatoires liées à la reproductibilité interlaboratoire ( $u_{Rw}$ )

MATRICE 1

| Série      | Rép  |      |      | écart type |       | Variance<br>$s^2$ |
|------------|------|------|------|------------|-------|-------------------|
|            | 1    | 2    | 3    | z          | s     |                   |
| 15/05/2015 | 4.72 | 4.73 | 4.73 | 0.010      | 0.10  | 0.000             |
| 18/05/2015 | 4.60 | 4.43 | 4.51 | 0.115      | 0.013 | 0.013             |
| 19/05/2015 | 5.12 | 4.75 | 4.93 | 0.259      | 0.067 | 0.067             |
| 20/05/2015 | 4.23 | 4.62 | 4.42 | 0.276      | 0.076 | 0.076             |
| 22/05/2015 | 4.58 | 4.62 | 4.60 | 0.025      | 0.001 | 0.001             |

$u_{Rw}(C)$  0,177  $\mu\text{g/L}$

TABLEAU DES RESULTATS niveau LQ matrice 1

| Série      | Rép   |       |       | écart type |       | Variance<br>$s^2$ |
|------------|-------|-------|-------|------------|-------|-------------------|
|            | 1     | 2     | 3     | z          | s     |                   |
| 15/05/2015 | 46.07 | 46.60 | 46.34 | 0.376      | 0.142 | 0.142             |
| 18/05/2015 | 44.15 | 44.89 | 44.52 | 0.523      | 0.273 | 0.273             |
| 19/05/2015 | 48.17 | 47.99 | 48.08 | 0.126      | 0.016 | 0.016             |
| 20/05/2015 | 46.96 | 47.20 | 47.08 | 0.170      | 0.029 | 0.029             |
| 22/05/2015 | 46.34 | 45.63 | 45.99 | 0.500      | 0.250 | 0.250             |

$u_{Rw}(C)$  0,377  $\mu\text{g/L}$

TABLEAU DES RESULTATS niveau haut matrice 1

| Série      | Rép    |        |        | écart type |       | Variance<br>$s^2$ |
|------------|--------|--------|--------|------------|-------|-------------------|
|            | 1      | 2      | 3      | z          | s     |                   |
| 15/05/2015 | 978.66 | 981.95 | 980.31 | 2.326      | 5.412 | 5.412             |
| 18/05/2015 | 931.06 | 931.44 | 931.25 | 0.264      | 0.070 | 0.070             |
| 19/05/2015 | 983.48 | 987.95 | 985.71 | 3.161      | 9.990 | 9.990             |
| 20/05/2015 | 957.13 | 953.98 | 955.56 | 2.226      | 4.955 | 4.955             |
| 22/05/2015 | 945.92 | 946.35 | 946.13 | 0.302      | 0.091 | 0.091             |

$u_{Rw}(C)$  2,026  $\mu\text{g/L}$

Erreurs systématiques liées au biais du laboratoire ( $u_b$ )

ETALONNAGE

| étałonnage                            | TABLEAU DES GRANDEURS RETROUVEES |              |              |               |               |
|---------------------------------------|----------------------------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
|                                       | air1                             | air2         | air3         | air4          | air5          |
|                                       | 5                                | 10           | 50           | 250           | 1000          |
| 15/05/2015                            | 4.90                             | 3.83         | 50.33        | 250.50        | 999.86        |
| 18/05/2015                            | 4.37                             | 10.23        | 50.84        | 254.30        | 996.88        |
| 19/05/2015                            | 4.86                             | 3.36         | 49.38        | 253.32        | 993.17        |
| 20/05/2015                            | 4.37                             | 3.36         | 50.45        | 253.43        | 993.11        |
| 22/05/2015                            | 4.33                             | 3.32         | 43.73        | 250.46        | 993.30        |
| <b>moyenne des grandeurs prédites</b> | <b>4.94</b>                      | <b>10.00</b> | <b>50.26</b> | <b>252.42</b> | <b>999.38</b> |

$\mu\text{g/L}$

TABLEAU DES BIAIS

| étałonnage           | air1         | air2        | air3        | air4        | air5         |
|----------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| 15/05/2015           | -0.10        | -0.11       | 0.33        | 0.50        | -0.14        |
| 18/05/2015           | -0.03        | 0.23        | 0.84        | 4.30        | -1.12        |
| 19/05/2015           | -0.15        | -0.04       | -0.02       | 3.32        | -0.83        |
| 20/05/2015           | -0.03        | -0.02       | 0.45        | 3.43        | -0.83        |
| 22/05/2015           | -0.01        | -0.08       | -0.27       | 0.46        | -0.10        |
| <b>Moyenne biais</b> | <b>-0.06</b> | <b>0.00</b> | <b>0.26</b> | <b>2.42</b> | <b>-0.62</b> |
| <b>Ub étałonnage</b> | <b>0.05</b>  | <b>0.14</b> | <b>0.43</b> | <b>1.81</b> | <b>0.41</b>  |

$\mu\text{g/L}$

MATERIEL DE PREPARATION DES SOLUTIONS ETALONS

| solution mère         | Unités           | solution intermédiaire 1 |   | Unités           | solution intermédiaire |                   |
|-----------------------|------------------|--------------------------|---|------------------|------------------------|-------------------|
|                       |                  | Ciater                   | 1 |                  | Ciater                 | 0.1               |
| Ciater                | 1000 mg/l        |                          |   | 1 mg/l           |                        |                   |
| Tolérance Fournisseur | %                |                          |   | 0.02 ml          |                        | 0.1 mg/l          |
| Floumisseur           | 0 mg/l           |                          |   | 15%              |                        | 0.5 ml            |
| <b>U(Cmère)</b>       | <b>0.00 mg/l</b> |                          |   | <b>0.0003 ml</b> |                        | <b>0.0035 ml</b>  |
|                       |                  |                          |   | V final          |                        | 5 ml              |
|                       |                  |                          |   | EMT              |                        | 0.025 ml          |
|                       |                  |                          |   | <b>U(Ciater)</b> |                        | <b>0.002 mg/l</b> |

| étałonnage                                  | air1          | air2          | air3          | air4          | air5          |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Contre-écart                                | 0.1           | 0.1           | 1             | 1             | 1             |
| <b>U(C sol étałon)</b>                      | <b>0.002</b>  | <b>0.002</b>  | <b>0.015</b>  | <b>0.015</b>  | <b>0.015</b>  |
| V prélevé                                   | 0.25          | 0.5           | 0.25          | 1.25          | 5             |
| EMT   | 1%            | 1%            | 1%            | 1%            | 1%            |
| <b>U(Y prélevé)</b>                         | <b>0.0028</b> | <b>0.0055</b> | <b>0.0028</b> | <b>0.0138</b> | <b>0.0550</b> |
| V final                                     | 5             | 5             | 5             | 5             | 5             |
| EMT   | 0.025         | 0.025         | 0.025         | 0.025         | 0.025         |
| <b>U(Y final)</b>                           | <b>0.0144</b> | <b>0.0144</b> | <b>0.0144</b> | <b>0.0144</b> | <b>0.0144</b> |
| <b>Cétołon (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b> | <b>5</b>      | <b>10</b>     | <b>50</b>     | <b>250</b>    | <b>1000</b>   |
| <b>Ub matériel dopage</b>                   | <b>0.11</b>   | <b>0.22</b>   | <b>0.94</b>   | <b>4.71</b>   | <b>18.86</b>  |

## INCERTITUDES

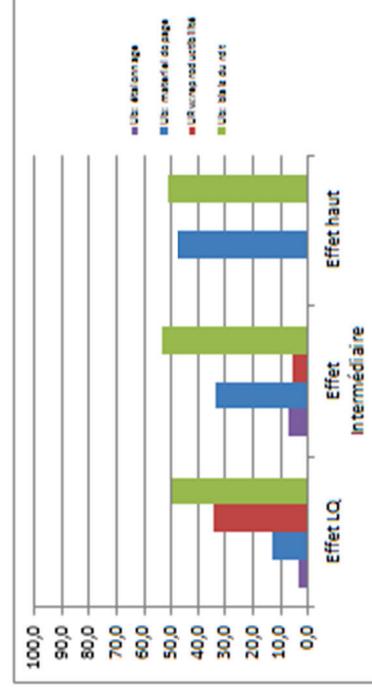
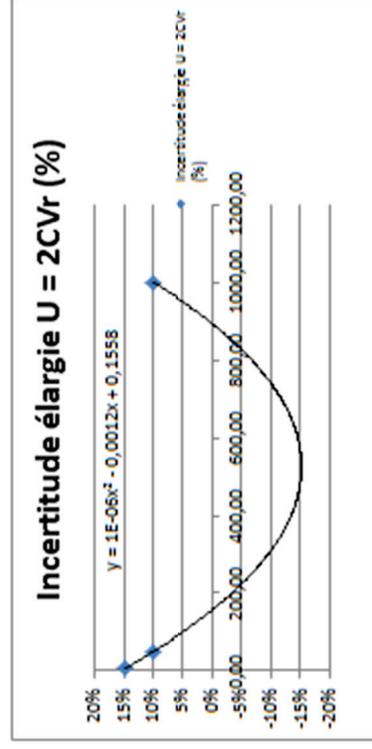
## Conclusion

|                                   | niv1        | niv2        | niv3        | niv4        | niv5         |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| Grandeur théorique                | 5           | 10          | 50          | 250         | 1000         |
| Ub: étalonnage                    | 0,05        | 0,14        | 0,43        | 1,81        | 0,47         |
| Ub: matériel dopage               | 0,11        | 0,22        | 0,94        | 4,71        | 18,86        |
| $U_{\text{grands}} \mu\text{g/L}$ | <b>0,12</b> | <b>0,26</b> | <b>1,04</b> | <b>5,05</b> | <b>18,86</b> |

$$U = k * \sqrt{(u_{Rw})^2 + (u_b)^2}$$

## MATRICE 1 Cuir

| Niveau                                  | LQ         | intermédiaire | haut       | Effet LQ | Effet Intermédiaire | Effet haut |
|---|------------|---------------|------------|----------|---------------------|------------|
| Valeur                                  | 5          | 50            | 1000       |          |                     |            |
| Ub: étalonnage                          | 0,05       | 0,43          | 0,47       | 3,23     | 7,02                | 0,03       |
| Ub: matériel dopage                     | 0,11       | 0,94          | 18,86      | 13,16    | 33,77               | 47,81      |
| $U_{Rw}$ : reproductibilité             | 0,18       | 0,38          | 2,03       | 34,05    | 5,39                | 0,55       |
| Ub: biais du rdt                        | 0,21       | 1,19          | 19,59      | 49,56    | 53,83               | 51,61      |
| S: Incertitude composée                 | 0,30       | 1,62          | 27,27      |          |                     |            |
| Cv: Composée relative %                 | 6,1%       | 3,2%          | 2,7%       |          |                     |            |
| <b>Incertitude élargie U = 2CVr (%)</b> | <b>15%</b> | <b>10%</b>    | <b>10%</b> |          |                     |            |



## RESUME DES CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES SELON LA NORME NF T90-210

|            |                   |           |                                 |
|------------|-------------------|-----------|---------------------------------|
| Paramètre: | Chrome hexavalent | Appareil: | CHRO 075 (ICS 5000+)            |
| Code CAS:  | 7778-50-9         | Méthode : | Solide/liquide-Chromato Ionique |
| Unité:     | µg/L              |           | ISO 17075 et GAC CTC-C-CG-01    |

| Caractéristiques de la méthode                 | Critère        | Valeur observée | Conclusions                  | U (%)   |
|--|----------------|-----------------|------------------------------|---------|
| <b>Etalonnage</b>                              |                |                 |                              |         |
| Fonction                                       |                |                 | linéaire                     |         |
| Domaine µg/L                                   | 5 1000         |                 |                              |         |
| Biais en % pour l'étalon 1 = 5 µg/L            | 20%            | max = 2,9%      | vérifié                      |         |
| Biais en % pour l'étalon 2 = 10 µg/L           | 20%            | max = 2,3%      | vérifié                      |         |
| Biais en % pour l'étalon 3 = 50 µg/L           | 10%            | max = 1,7%      | vérifié                      |         |
| Biais en % pour l'étalon 4 = 250 µg/L          | 10%            | max = 1,7%      | vérifié                      |         |
| Biais en % pour l'étalon 5 = 1000 µg/L         | 10%            | max = 0,1%      | vérifié                      |         |
| <b>Matrice 1</b>                               |                |                 |                              |         |
|  | <b>Cuir</b>    | <b>Norme</b>    | ISO 17075 et GAC CTC-C-CG-01 |         |
| <b>Limite de quantification présumée</b>       |                |                 |                              |         |
| Ecart maximum acceptable                       | 5,00 µg/L      |                 | Acceptable                   | +/- 15% |
| Inégalité 1                                    | 1,00 µg/L      | 5,11 µg/L       | VERIFIEE                     |         |
| Inégalité 2                                    | 6,00 µg/L      | 4,17 µg/L       | VERIFIEE                     |         |
| <b>Exactitude à la LQ</b>                      |                |                 |                              |         |
| valeur de référence                            | 4,00 µg/L      |                 | Acceptable                   |         |
| Uref   | 5,00 µg/L      |                 |                              |         |
| Ecart maximum acceptable                       | 0,25           |                 |                              |         |
| Ecart normalisé                                | 1,00 µg/L      | 1,33            | VERIFIEE                     |         |
| <b>Exactitude niveau intermédiaire</b>         |                |                 |                              |         |
| valeur de référence                            | 2,00           |                 | Acceptable                   | +/- 10% |
| Uref   | 50,00 µg/L     |                 |                              |         |
| Ecart maximum acceptable                       | 2,50           |                 |                              |         |
| Ecart normalisé                                | 10,00 µg/L     | 1,40            | VERIFIEE                     |         |
| Inégalité 1                                    | 2,00           | 49,09 µg/L      | VERIFIEE                     |         |
| Inégalité 2                                    | 60,00 µg/L     | 43,71 µg/L      | VERIFIEE                     |         |
| <b>Exactitude niveau haut</b>                  |                |                 |                              |         |
| valeur de référence                            | 40,00 µg/L     |                 | Acceptable                   | +/- 10% |
| Uref   | 1000,00 µg/L   |                 |                              |         |
| Ecart maximum acceptable                       | 50,00          |                 |                              |         |
| Ecart normalisé                                | 200,00 µg/L    | 0,79            | VERIFIEE                     |         |
| Inégalité 1                                    | 2,00           | 1005,84 µg/L    | VERIFIEE                     |         |
| Inégalité 2                                    | 1200,00 µg/L   | 913,75 µg/L     | VERIFIEE                     |         |
| <b>Rendement</b>                               |                |                 |                              |         |
| Valeur de dosage niveau bas (µg/L)             | 50             |                 | Acceptable                   |         |
| Valeur de dosage niveau haut (µg/L)            | 1000           |                 |                              |         |
| Ecart type de fidélité intermédiaire en %: sFI | 10             | 3               | VERIFIEE                     |         |
| Rdt moyen: Rdt %                               | 60 < Rdt < 120 | 93,85           | VERIFIEE                     |         |

**Commentaires: La méthode est acceptable pour toutes les performances attendues dans le domaine de concentration [5µg/L ; 1000 µg/L] soit [0,25 mg/kg ; 50 mg/kg] en considérant 2 grammes de cuir extrait dans 100 mL de tampon d'extraction.**

|                    |            |
|--------------------|------------|
| Date de validation | 22/05/2016 |
| Responsable        | MF         |

**Annexe 2 : Résultats de la teneur en chrome hexavalent sur coupon et collet de la peau**

| Numéro<br>prélèvement | Coupon | Collet | Numéro<br>prélèvement | Coupon | Collet |
|-----------------------|--------|--------|-----------------------|--------|--------|
| 1                     | 18,5   | 12,1   | 41                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 2                     | 10,9   | 16,7   | 42                    | 1,4    | 1,2    |
| 3                     | 12,2   | 13,6   | 43                    | 1,2    | 1,3    |
| 4                     | 4,1    | 3,9    | 44                    | 0,27   | 0,39   |
| 5                     | 2,1    | 5,3    | 45                    | 0,75   | 0,80   |
| 6                     | 1,5    | 3,8    | 46                    | 0,43   | 0,41   |
| 7                     | 2,4    | 3,2    | 47                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 8                     | 0,5    | 3,1    | 48                    | 1,6    | 1,2    |
| 9                     | 2,6    | 3,0    | 49                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 10                    | 2,0    | 2,7    | 50                    | 1,9    | 1,9    |
| 11                    | < 0,25 | < 0,25 | 51                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 12                    | < 0,25 | < 0,25 | 52                    | 0,42   | 0,40   |
| 13                    | < 0,25 | < 0,25 | 53                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 14                    | < 0,25 | < 0,25 | 54                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 15                    | 0,28   | 0,32   | 55                    | 0,75   | 0,74   |
| 16                    | 0,43   | 0,36   | 56                    | 2,4    | 2,3    |
| 17                    | 0,95   | 0,74   | 57                    | 2,2    | 2,4    |
| 18                    | 1,6    | 1,5    | 58                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 19                    | 0,46   | 0,50   | 59                    | 0,41   | 0,43   |
| 20                    | 0,99   | 0,98   | 60                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 21                    | < 0,25 | 0,37   | 61                    | 1,2    | 1,6    |
| 22                    | 2,3    | 2,4    | 62                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 23                    | 0,71   | 0,58   | 63                    | 0,29   | 0,34   |
| 24                    | 2,0    | 1,7    | 64                    | 0,29   | 0,29   |
| 25                    | 1,7    | 1,5    | 65                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 26                    | 2,6    | 2,6    | 66                    | 0,56   | 0,57   |
| 27                    | 0,60   | 1,4    | 67                    | < 0,25 | 0,37   |
| 28                    | 0,34   | 0,34   | 68                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 29                    | 0,75   | 0,84   | 69                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 30                    | < 0,25 | < 0,25 | 70                    | 0,26   | 0,42   |
| 31                    | 0,38   | 0,38   | 71                    | 0,98   | 1,0    |
| 32                    | < 0,25 | < 0,25 | 72                    | 0,71   | 0,66   |
| 33                    | 0,41   | 0,46   | 73                    | 0,28   | 0,36   |
| 34                    | < 0,25 | < 0,25 | 74                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 35                    | 0,43   | 0,46   | 75                    | 0,58   | 0,58   |
| 36                    | 0,44   | 0,47   | 76                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 37                    | 0,92   | 0,94   | 77                    | 0,42   | 0,15   |
| 38                    | 0,65   | 0,85   | 78                    | 0,29   | 0,34   |
| 39                    | 0,60   | 0,53   | 79                    | < 0,25 | < 0,25 |
| 40                    | 1,3    | 1,2    | 80                    | 0,33   | 0,29   |

*Détermination de la teneur en chrome hexavalent (mg/kg) en fonction de la zone d'échantillonnage dans 80 cuirs de bovin, choisis aléatoirement chez un fabricant français de chaussures*

Annexe 3 : Résultats chrome hexavalent sur croupon et collet de la peau

| Numéro prélèvement | Zone de prélèvement | Chrome hexavalent (mg/kg) | Chrome total (g/kg) | Chrome extractible (mg/kg) | pH  | Matières grasses (g) | Indice d'iode (g <sub>12</sub> /kg) |
|--------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|----------------------------|-----|----------------------|-------------------------------------|
| 1                  | Croupon             | 18,5 ± 1,9                | 27,2                | 23,8                       | 4,7 | 93,8                 | 23                                  |
|                    | Collet              | 12,1 ± 1,2                | 28,0                | 26,5                       | 4,7 | 88,6                 | 22                                  |
| 2                  | Croupon             | 10,9 ± 1,1                | 25,6                | 27,2                       | 4,7 | 84,2                 | 18                                  |
|                    | Collet              | 16,7 ± 1,7                | 28,2                | 30,8                       | 4,7 | 91,2                 | 24                                  |
| 3                  | Croupon             | 12,2 ± 1,2                | 24,6                | 24,4                       | 5,5 | 55,2                 | 12                                  |
|                    | Collet              | 13,6 ± 1,4                | 26,8                | 63,6                       | 5,4 | 75,0                 | 17                                  |
| 4                  | Croupon             | 4,1 ± 0,4                 | 8,8                 | 296,8                      | 4,0 | 108,6                | 61                                  |
|                    | Collet              | 3,9 ± 0,4                 | 8,5                 | 297,3                      | 4,1 | 135,2                | 77                                  |
| 5                  | Croupon             | 2,1 ± 0,2                 | 19,7                | 40,9                       | 3,8 | 184,8                | 30                                  |
|                    | Collet              | 5,3 ± 0,5                 | 20,3                | 43,6                       | 3,7 | 172,0                | 29                                  |
| 6                  | Croupon             | 1,5 ± 0,2                 | 20,6                | 20,0                       | 5,1 | 65,4                 | 23                                  |
|                    | Collet              | 3,8 ± 0,4                 | 20,9                | 30,5                       | 4,9 | 64,0                 | 21                                  |
| 7                  | Croupon             | 2,4 ± 0,2                 | 25,2                | 60,9                       | 3,8 | 79,4                 | 34                                  |
|                    | Collet              | 3,2 ± 0,3                 | 26,4                | 59,0                       | 3,9 | 92,0                 | 38                                  |
| 8                  | Croupon             | 0,5 ± 0,05                | 16,3                | 19,6                       | 4,3 | 76,0                 | 41                                  |
|                    | Collet              | 3,1 ± 0,3                 | 17,4                | 20,6                       | 4,3 | 73,6                 | 40                                  |
| 9                  | Croupon             | 2,6 ± 0,3                 | 24,7                | 122,9                      | 4,1 | 51,6                 | 17                                  |
|                    | Collet              | 3,0 ± 0,3                 | 25,9                | 133,2                      | 4,1 | 77,2                 | 22                                  |
| 10                 | Croupon             | 2,0 ± 0,2                 | 22,0                | 206,0                      | 3,3 | 39,2                 | 6                                   |
|                    | Collet              | 2,7 ± 0,3                 | 23,1                | 230,4                      | 3,5 | 58,0                 | 2                                   |
| 11                 | Croupon             | < 0,25                    | 21,1                | 116,7                      | 3,3 | 98,4                 | 39                                  |
| 12                 | Croupon             | < 0,25                    | 23,3                | 30,4                       | 4,4 | 76,8                 | 44                                  |
| 13                 | Croupon             | < 0,25                    | 25,1                | 102,9                      | 3,6 | 105,4                | 54                                  |
| 14                 | Croupon             | < 0,25                    | 19,8                | 77,5                       | 4,1 | 57,4                 | 21                                  |

Résultats bruts du chrome hexavalent, du chrome total et du chrome extractible, du pH, de la matière grasse et de l'indice d'iode sur le croupon et le collet de 14 cuirs de bovin, choisis aléatoirement chez un fabricant français de chaussure

**Annexe 4 : Plan factoriel complet de type 24 – Résultats bruts**

| Essais | Température    | Humidité Relative | Lumière        | Durée          | cuir A         | cuir B         | cuir C         | cuir D         |
|--------|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|        | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub>    | X <sub>3</sub> | X <sub>4</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>2</sub> | Y <sub>3</sub> | Y <sub>4</sub> |
| 1      | -1             | -1                | -1             | -1             | 0,1            | 1,4            | 1,1            | 1,0            |
| 2      | +1             | -1                | -1             | -1             | 2,3            | 4,1            | 1,4            | 2,1            |
| 3      | -1             | +1                | -1             | -1             | 0,1            | 1,5            | 0,5            | 0,3            |
| 4      | +1             | +1                | -1             | -1             | 0,3            | 1,3            | 0,3            | 0,5            |
| 5      | -1             | -1                | +1             | -1             | 1,1            | 3,8            | 5,4            | 2,2            |
| 6      | +1             | -1                | +1             | -1             | 1,2            | 9,7            | 11,1           | 7,2            |
| 7      | -1             | +1                | +1             | -1             | 0,8            | 2,8            | 4,7            | 0,6            |
| 8      | +1             | +1                | +1             | -1             | 1,6            | 4,8            | 5,9            | 1,5            |
| 9      | -1             | -1                | -1             | +1             | 0,1            | 1,3            | 1,2            | 1,4            |
| 10     | +1             | -1                | -1             | +1             | 1,9            | 3,7            | 2,1            | 2,5            |
| 11     | -1             | +1                | -1             | +1             | 1,3            | 3,1            | 0,5            | 0,3            |
| 12     | +1             | +1                | -1             | +1             | 1,0            | 2,3            | 0,5            | 0,5            |
| 13     | -1             | -1                | +1             | +1             | 0,8            | 4,5            | 7,5            | 3,4            |
| 14     | +1             | -1                | +1             | +1             | 1,3            | 12,9           | 15,0           | 11,9           |
| 15     | -1             | +1                | +1             | +1             | 0,4            | 2,4            | 5,1            | 1,0            |
| 16     | +1             | +1                | +1             | +1             | 1,3            | 5,8            | 8,2            | 3,2            |
| 17     | -1             | -1                | -1             | -1             | 0,1            | 1,3            | 1,0            | 1,0            |
| 18     | +1             | -1                | -1             | -1             | 2,4            | 4,5            | 1,5            | 2,1            |
| 19     | -1             | +1                | -1             | -1             | 0,1            | 1,3            | 0,5            | 0,3            |
| 20     | +1             | +1                | -1             | -1             | 0,4            | 1,1            | 0,3            | 0,5            |
| 21     | -1             | -1                | +1             | -1             | 1,2            | 3,7            | 5,8            | 2,2            |
| 22     | +1             | -1                | +1             | -1             | 1,2            | 9,6            | 11,4           | 7,3            |
| 23     | -1             | +1                | +1             | -1             | 0,8            | 2,6            | 4,4            | 0,6            |
| 24     | +1             | +1                | +1             | -1             | 1,6            | 5,0            | 5,3            | 1,6            |
| 25     | -1             | -1                | -1             | +1             | 0,1            | 1,3            | 1,3            | 1,3            |
| 26     | +1             | -1                | -1             | +1             | 1,9            | 3,6            | 2,3            | 2,6            |
| 27     | -1             | +1                | -1             | +1             | 1,2            | 2,9            | 0,5            | 0,3            |
| 28     | +1             | +1                | -1             | +1             | 1,0            | 2,2            | 0,5            | 0,5            |
| 29     | -1             | -1                | +1             | +1             | 0,8            | 4,2            | 8,0            | 3,3            |
| 30     | +1             | -1                | +1             | +1             | 1,1            | 12,2           | 20,4           | 12,7           |
| 31     | -1             | +1                | +1             | +1             | 0,3            | 2,1            | 5,6            | 1,0            |
| 32     | +1             | +1                | +1             | +1             | 1,3            | 5,8            | 8,2            | 3,4            |

**Annexe 5 : Plan factoriel complet de type 2<sup>4</sup> - Validité du modèle**

La validité du modèle est vérifiée par l'analyse de variance des cuirs B, C et D. D'après le test de Fisher, le degré de significativité a une valeur  $< 0.01^{***}$  ce qui indique que le modèle est très significatif et de bonne qualité. Ainsi, l'influence de  $X_i$  sur la réponse  $Y_1$  est significative.

| Source de variation | Somme des carrés | Degrés de liberté | Carré moyen | Rapport  | Significativité |
|---------------------|------------------|-------------------|-------------|----------|-----------------|
| Régression          | 294,3800         | 15                | 19,6253     | 581,4914 | $< 0,01^{***}$  |
| Résidus             | 0,5400           | 16                | 0,0337      |          |                 |
| Total               | 294,9200         | 31                |             |          |                 |

*Analyse de variance pour la réponse  $Y_2$  du cuir B*

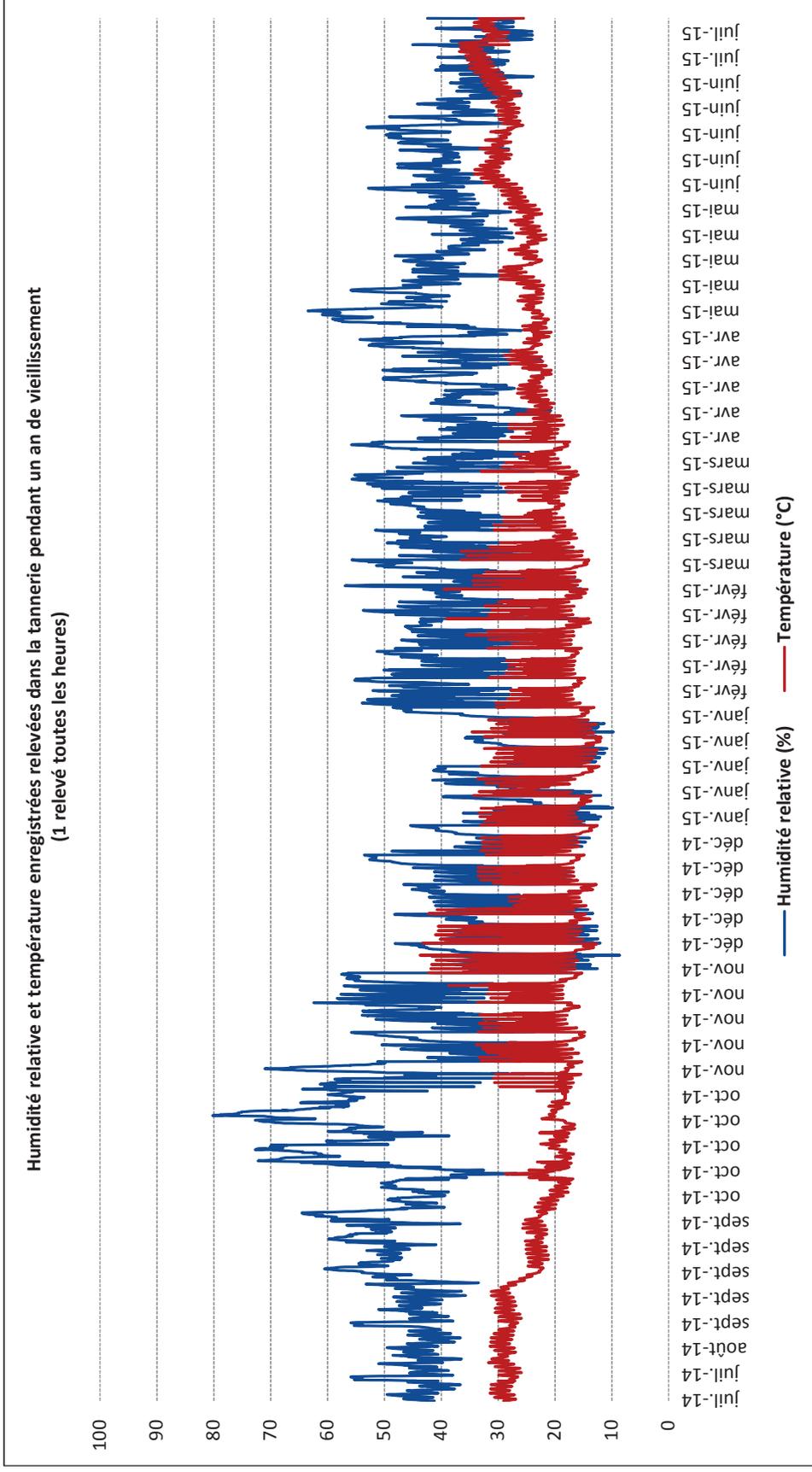
| Source de variation | Somme des carrés | Degrés de liberté | Carré moyen | Rapport | Significativité |
|---------------------|------------------|-------------------|-------------|---------|-----------------|
| Régression          | 699,4122         | 15                | 46,6275     | 49,0332 | $< 0,01^{***}$  |
| Résidus             | 15,2150          | 16                | 0,9509      |         |                 |
| Total               | 714,6272         | 31                |             |         |                 |

*Analyse de variance pour la réponse  $Y_3$  du cuir C*

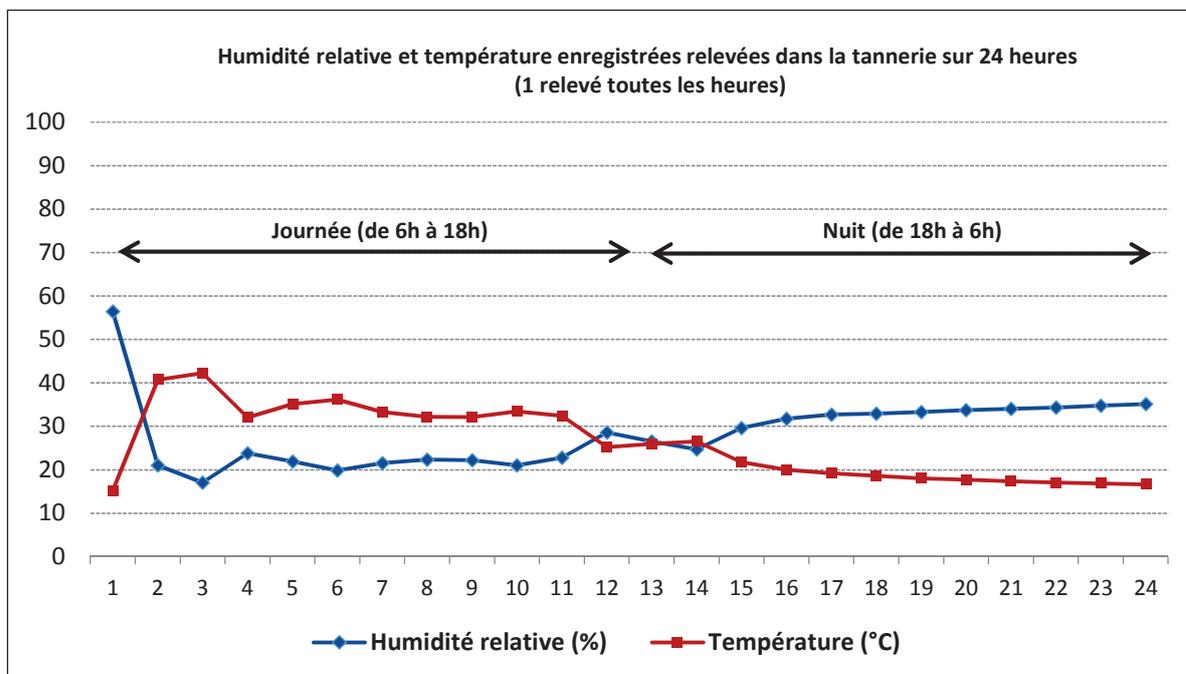
| Source de variation | Somme des carrés | Degrés de liberté | Carré moyen | Rapport  | Significativité |
|---------------------|------------------|-------------------|-------------|----------|-----------------|
| Régression          | 296,4622         | 15                | 19,7641     | 866,3735 | $< 0,01^{***}$  |
| Résidus             | 0,3650           | 16                | 0,0228      |          |                 |
| Total               | 296,8272         | 31                |             |          |                 |

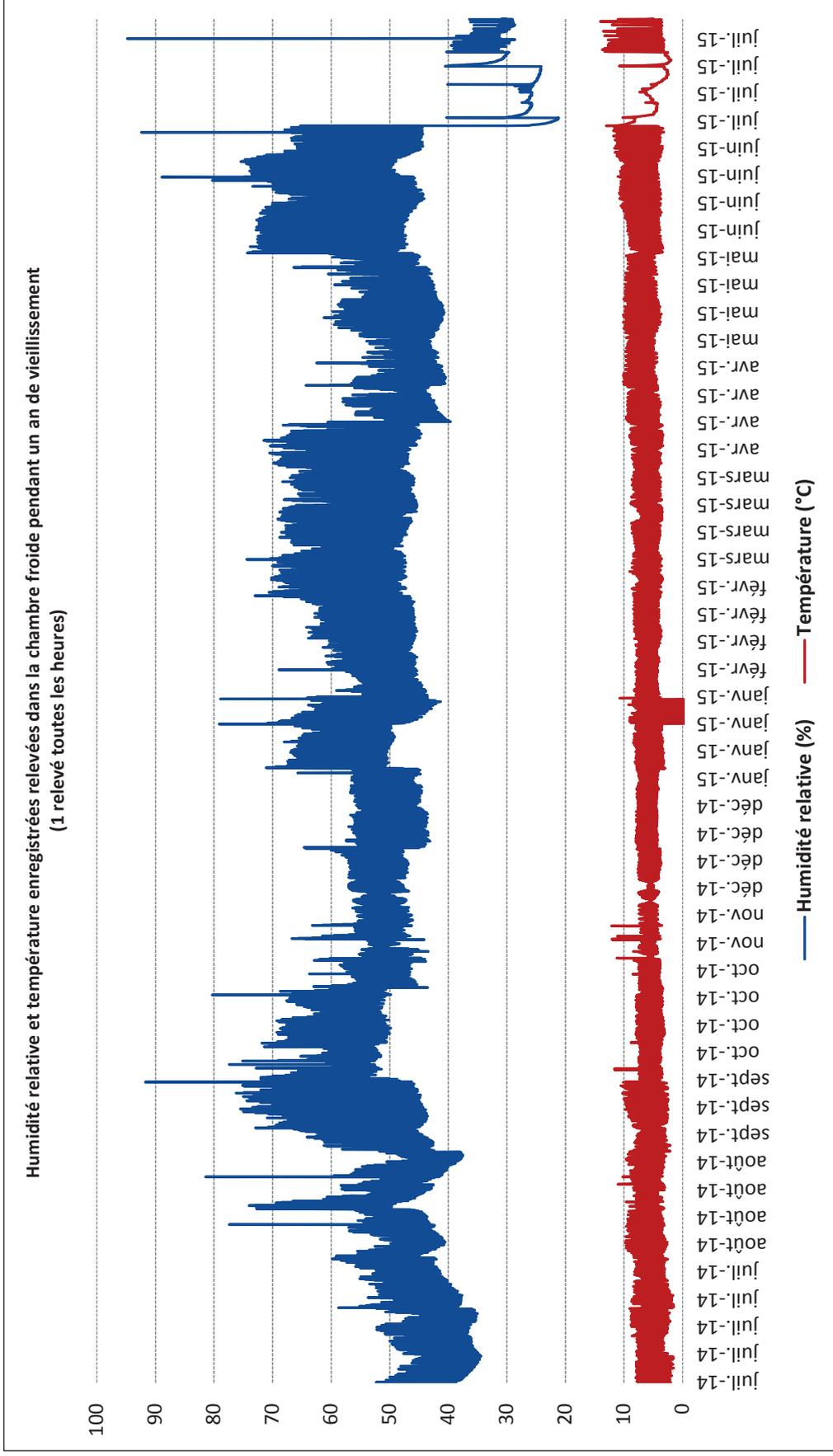
*Analyse de variance pour la réponse  $Y_4$  du cuir D*

**Annexe 6 : Relevé d'humidité relative et de température pendant un an de vieillissement**



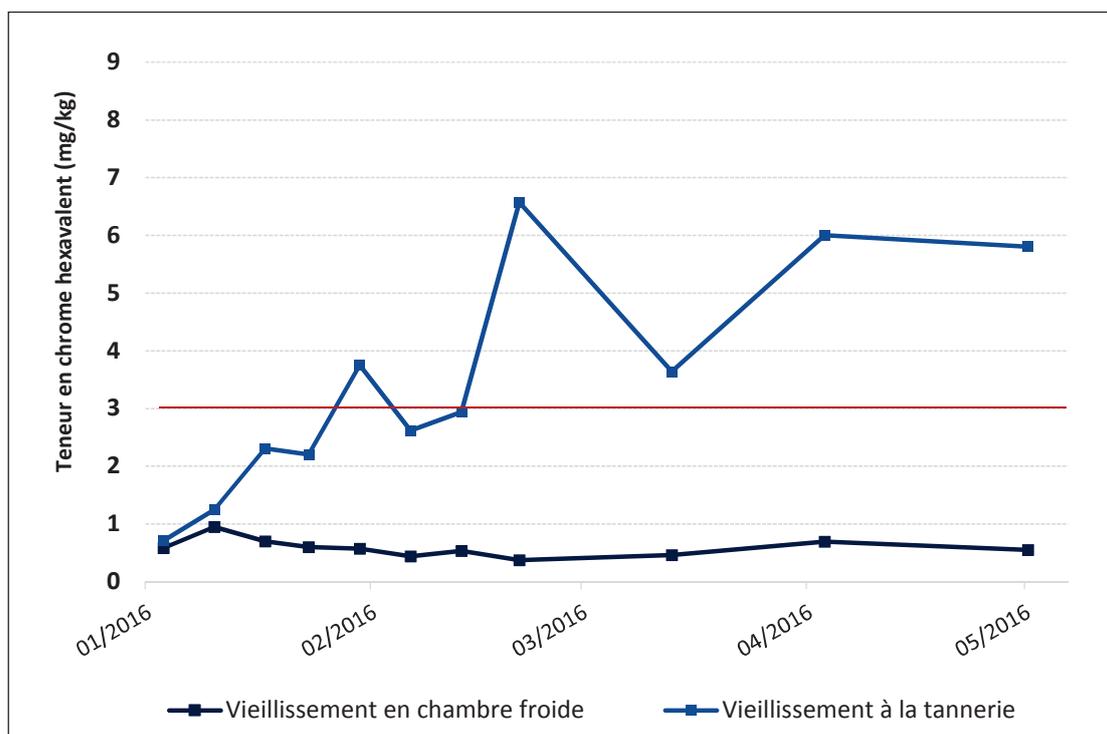
De fortes fluctuations d'humidité relative et de température sont notées, surtout de Novembre à Mars 2015. Ces variations correspondent à la mise en route du chauffage dans la tannerie CTC. Une journée type de 24 heures est détaillée dans la figure ci-dessous. A l'allumage du chauffage (6h du matin), la température monte fortement ( $>30^{\circ}\text{C}$ ) puis diminue progressivement au fil de la journée et de la nuit. Inversement, l'humidité relative chute énormément et remonte dans la nuit.





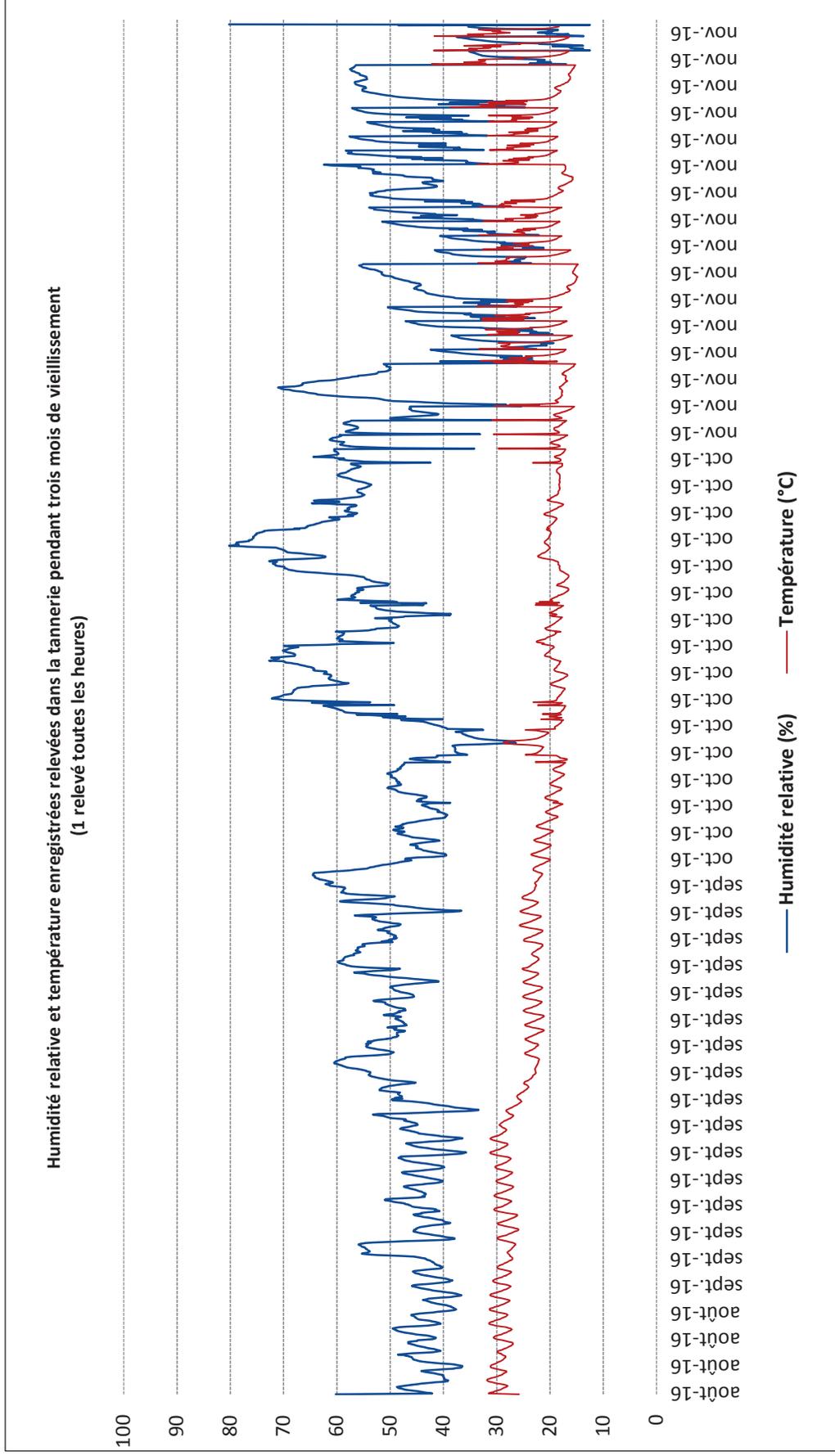
**Annexe 7 : Vieillissement naturel sur le cuir de crocodile**

Un cuir de crocodile a été vieilli pendant 6 mois de vieillissement naturel. Les courbes expérimentales sont illustrées ci-dessous. Le cuir de crocodile stocké en chambre froide ne génère pas de chrome hexavalent alors que le cuir développe plus de 3 mg/kg de chrome hexavalent après seulement un mois de vieillissement dans les conditions réelles de la tannerie.

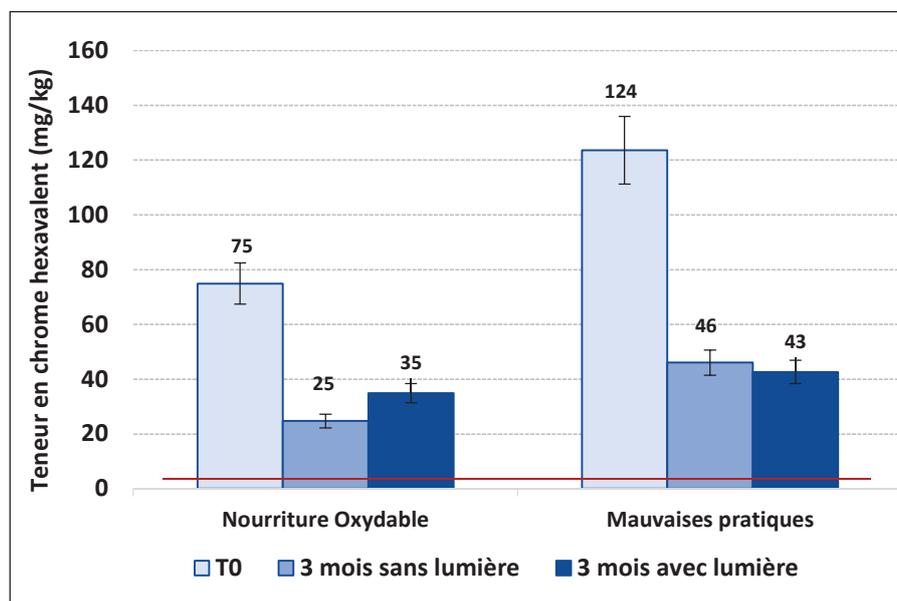
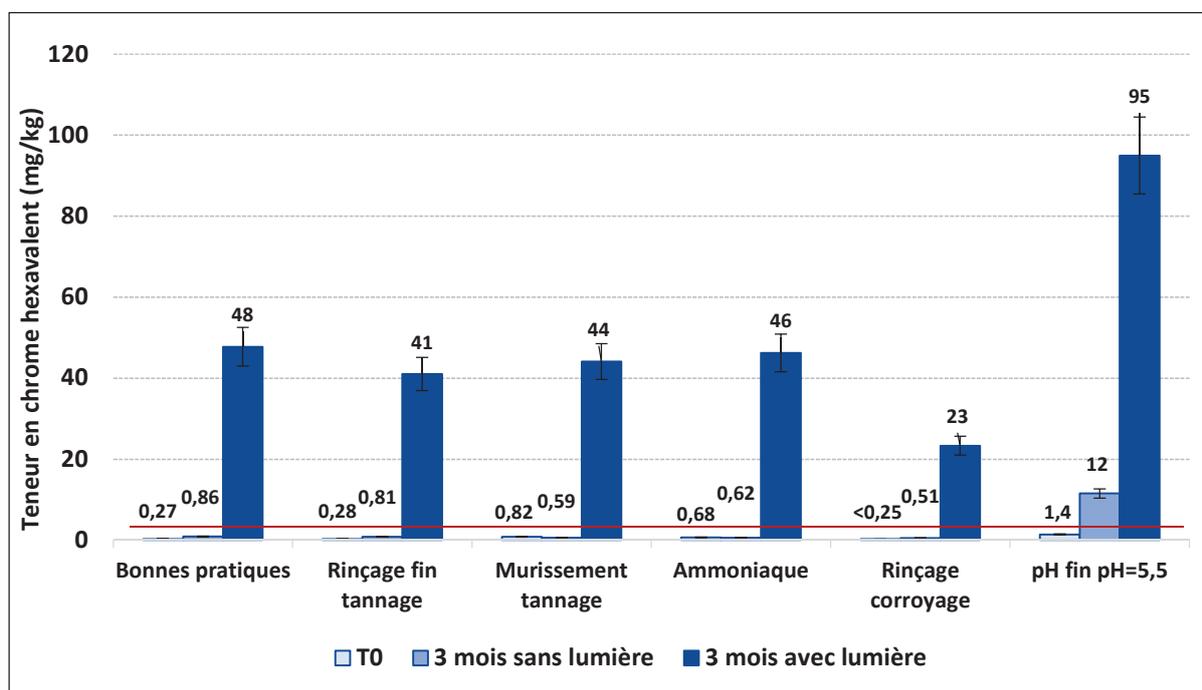


Evolution de la teneur en chrome hexavalent (mg/kg) sur un cuir de crocodile pendant 6 mois de vieillissement naturel

**Annexe 8 : Relevé d'humidité relative et de température pendant trois mois de vieillissement**

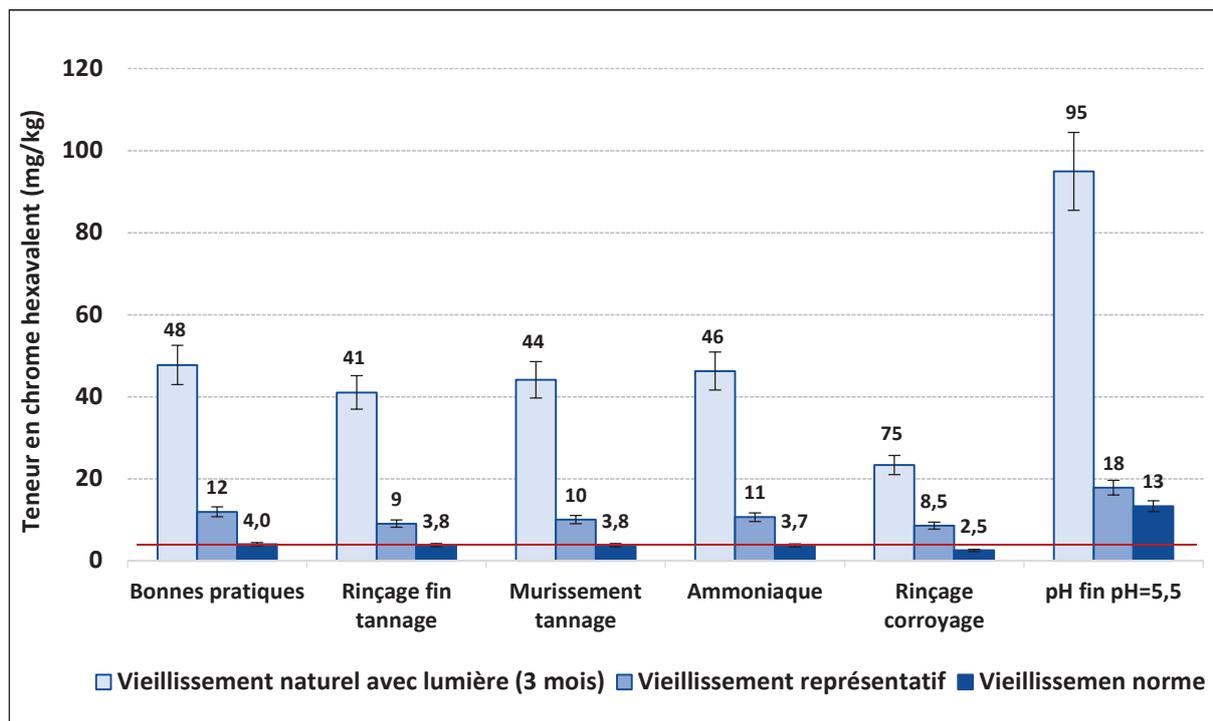


**Annexe 9 : Influence des conditions de fabrication sur la formation de chrome hexavalent -  
Vieillessement naturel sur les cuirs de mouton**



*Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de mouton après 3 de mois de vieillissement naturel à la tannerie*

**Annexe 10 : Influence des conditions de fabrication sur la formation de chrome hexavalent -  
Vieillessement artificiel sur les cuirs de mouton**

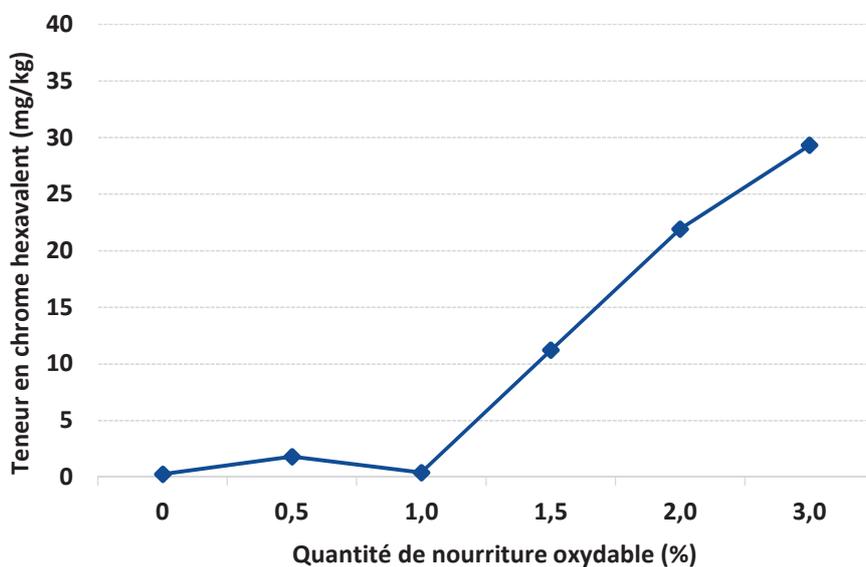


*Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de mouton après vieillissement artificiel*

**Annexe 11 : Impact de la nourriture oxydable sur la formation de chrome hexavalent**

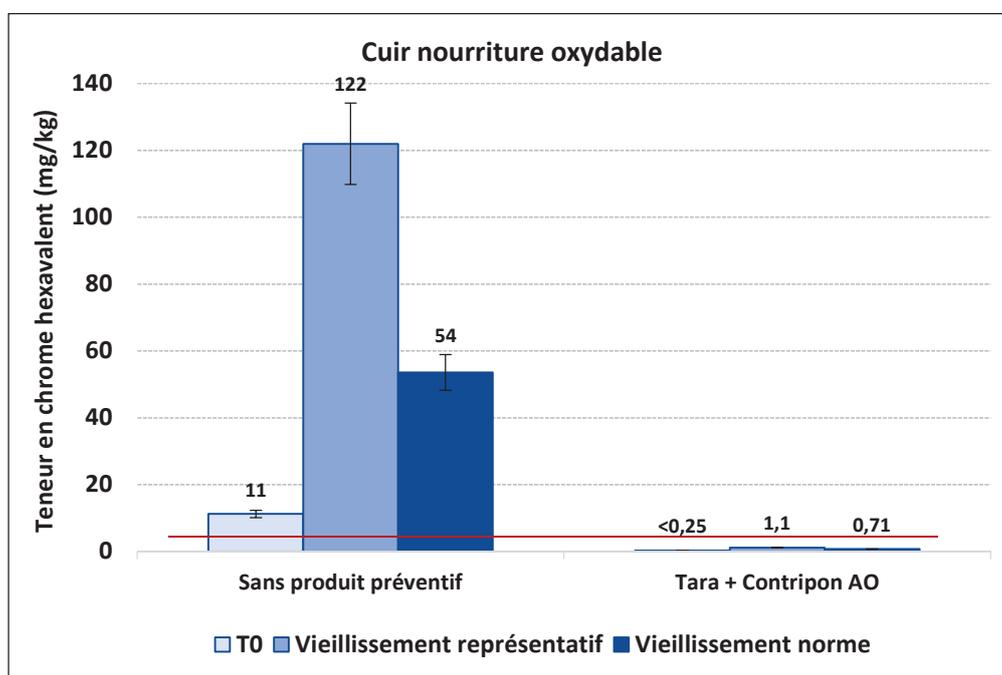
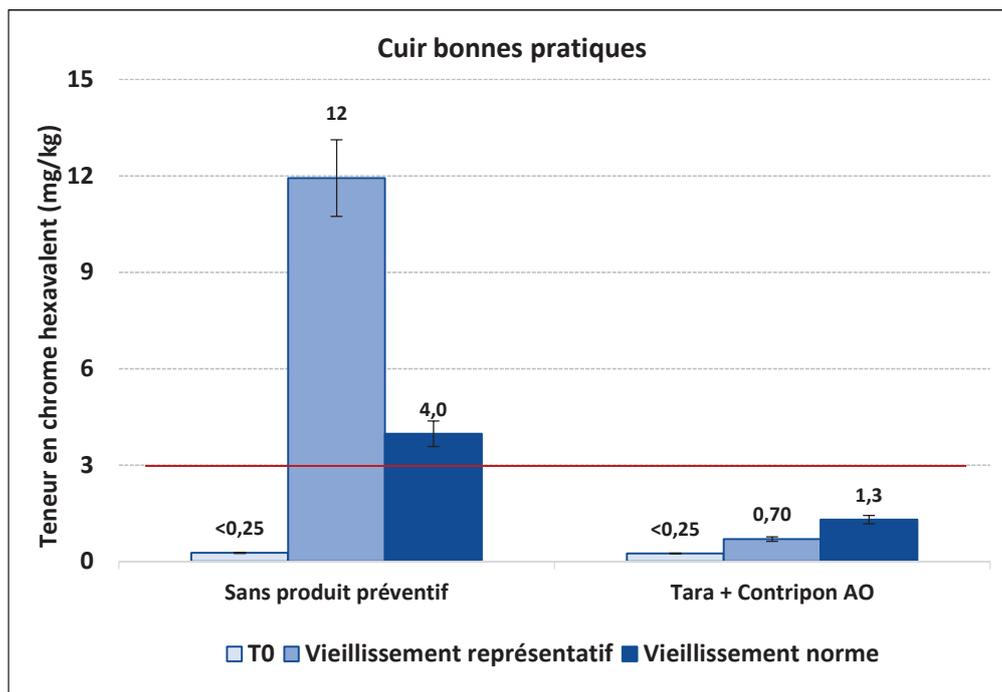
L'impact de la nourriture oxydable lors du corroyage a largement été démontré. Ainsi, une étude complémentaire est proposée sur ce paramètre critique. Six cuirs de mouton ont été préparés en faisant varier la quantité de nourriture oxydable (huile de poisson insaturée d'indice d'iode 140) de 0 % à 3,5 %. Le graphique trace la quantité de chrome hexavalent mesurée en fonction du pourcentage de nourriture oxydable introduite lors de la fabrication du cuir.

La courbe expérimentale montre clairement l'influence de l'huile de saumon insaturée sur la formation de chrome hexavalent, plus la quantité d'huile insaturée augmente plus la teneur en chrome hexavalent augmente.

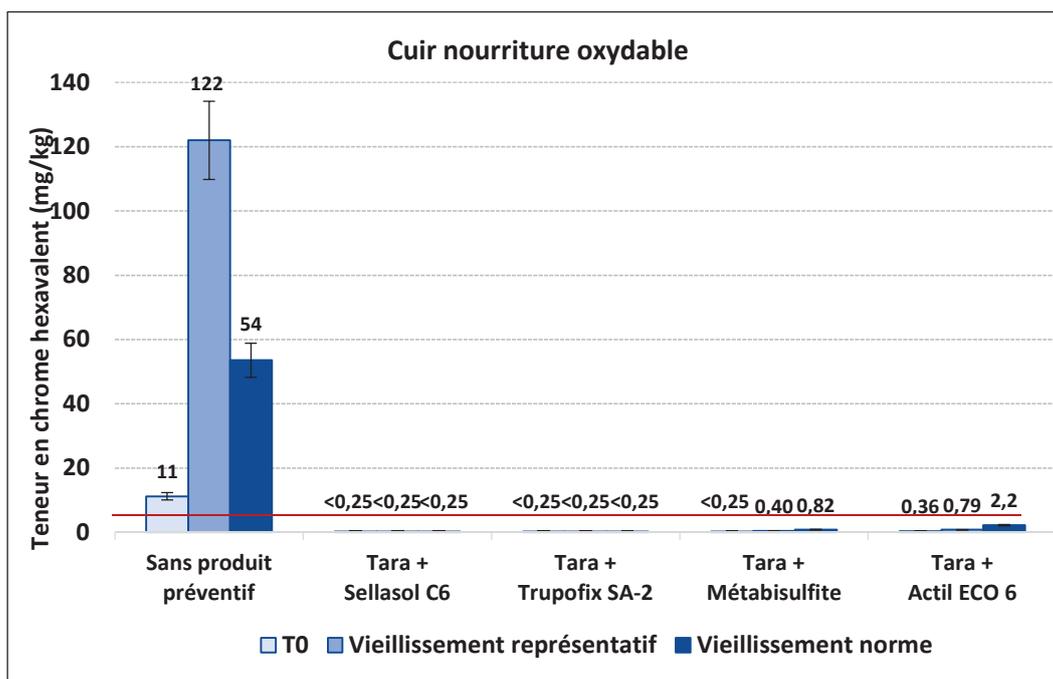
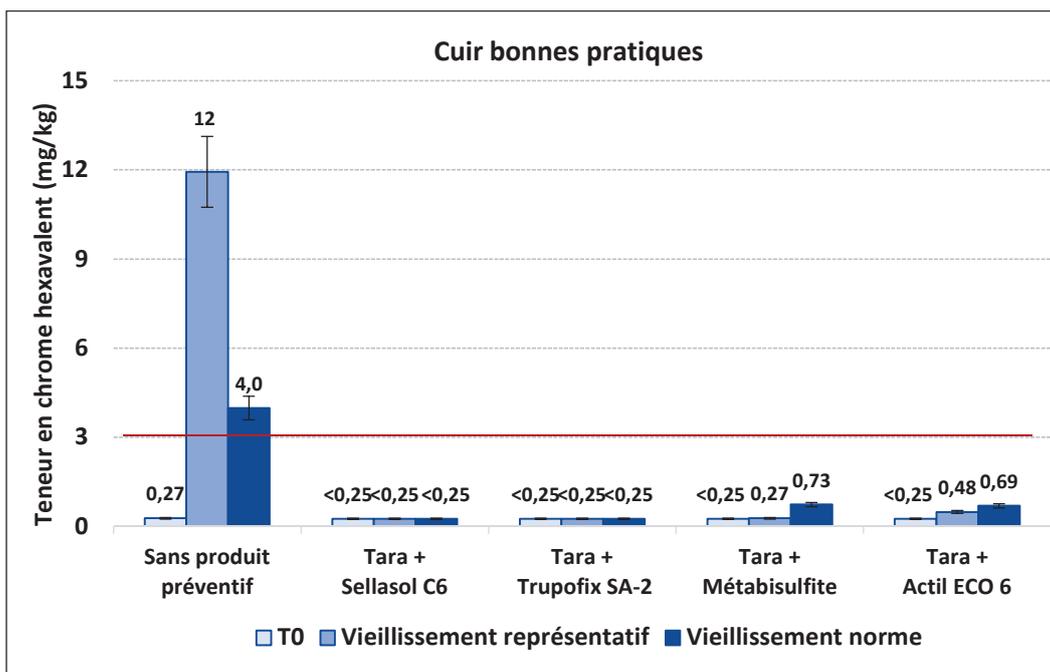


*Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans le cuir de mouton en fonction du pourcentage de nourriture oxydable*

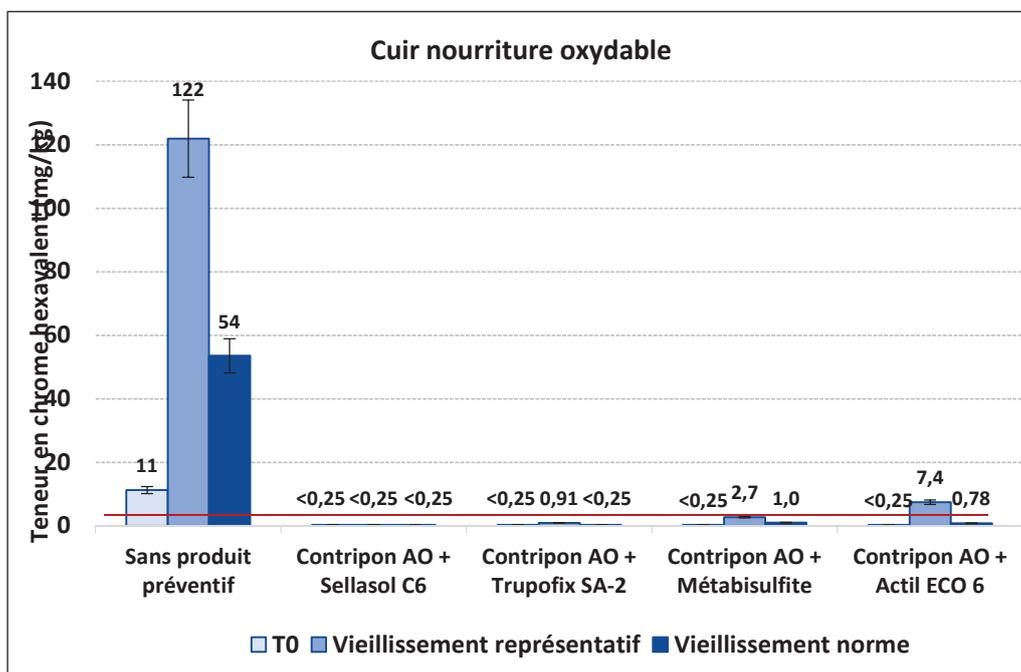
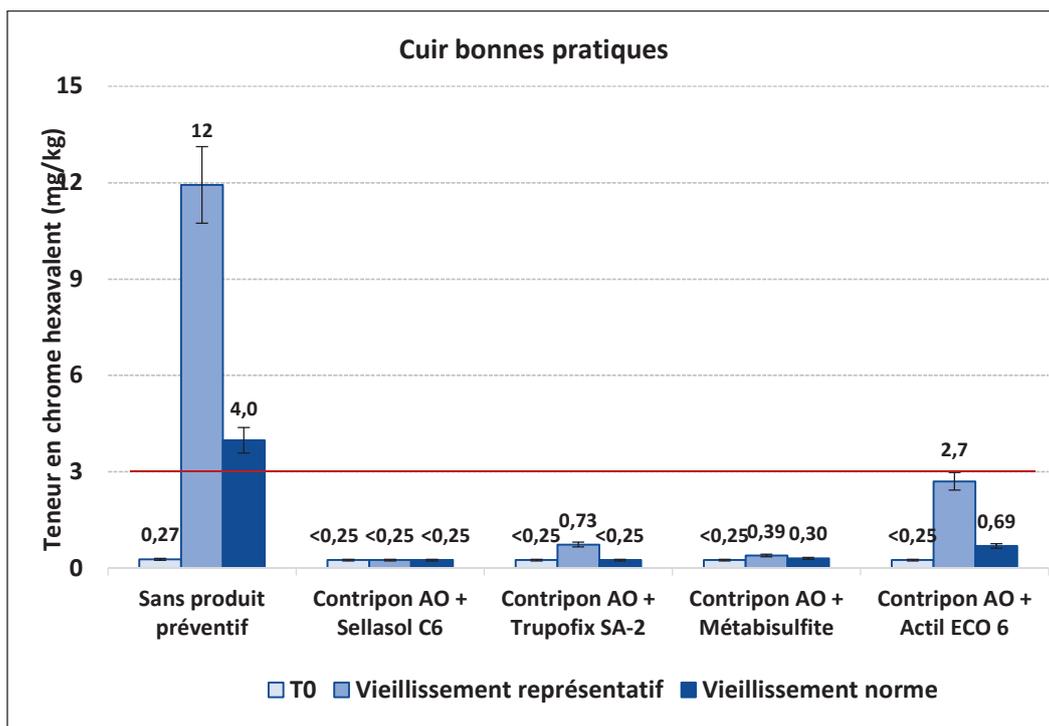
**Annexe 12 : Influence des produits préventifs sur la formation de chrome hexavalent -  
Vieillessement artificiel sur les cuirs de mouton**



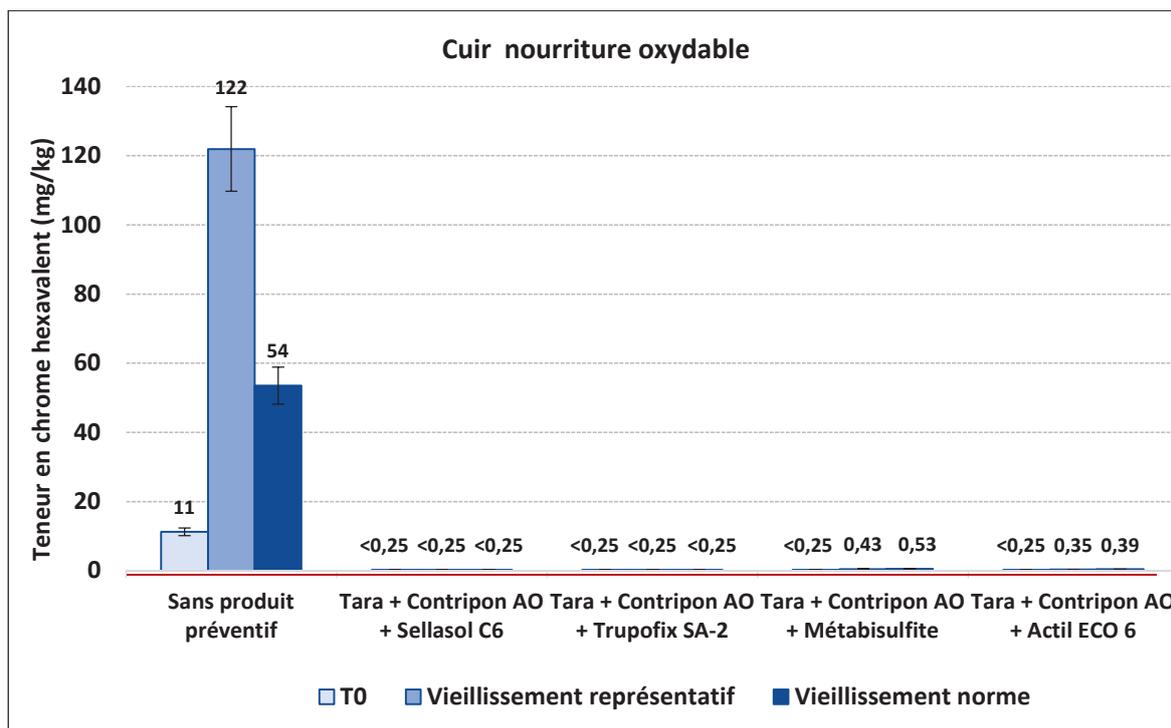
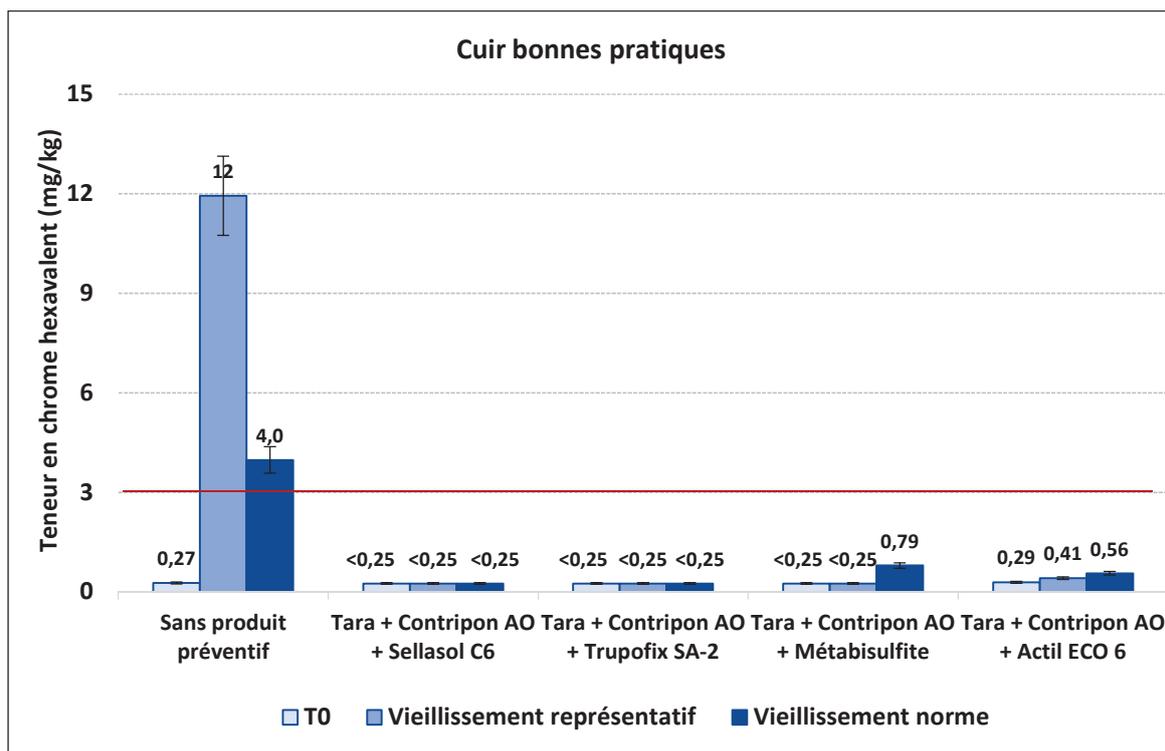
Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de mouton pour l'association de la famille 1 et de la famille 2 après vieillissement artificiel



Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de mouton pour l'association de la famille 1 et de la famille 3 après vieillissement artificiel

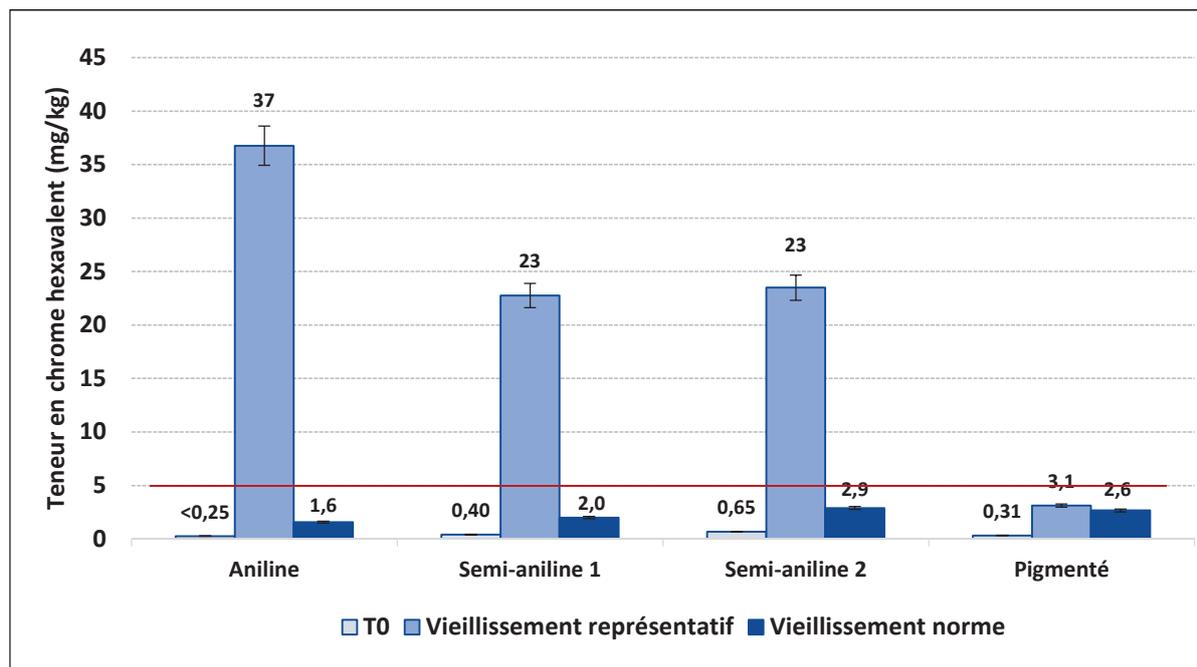


Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de mouton pour l'association de la famille 2 et de la famille 3 après vieillissement artificiel



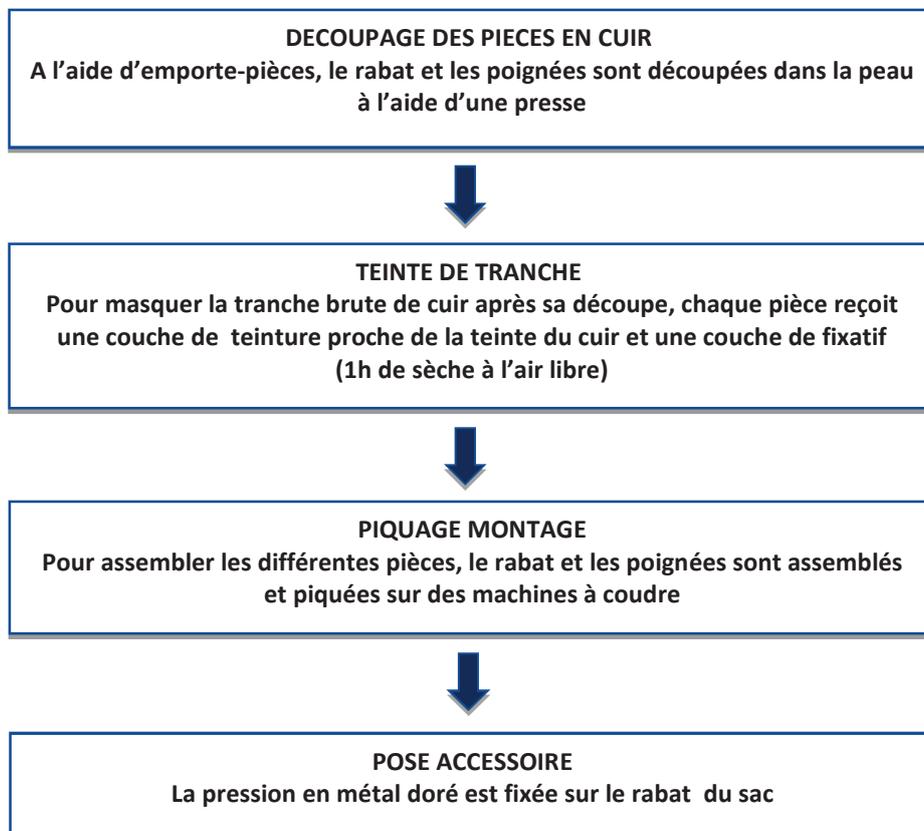
Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de mouton pour l'association de la famille 1, la famille 2 et la famille 3 après vieillissement artificiel

**Annexe 13 : Influence du finissage sur la formation de chrome hexavalent - Vieillessement artificiel sur les cuirs de mouton**

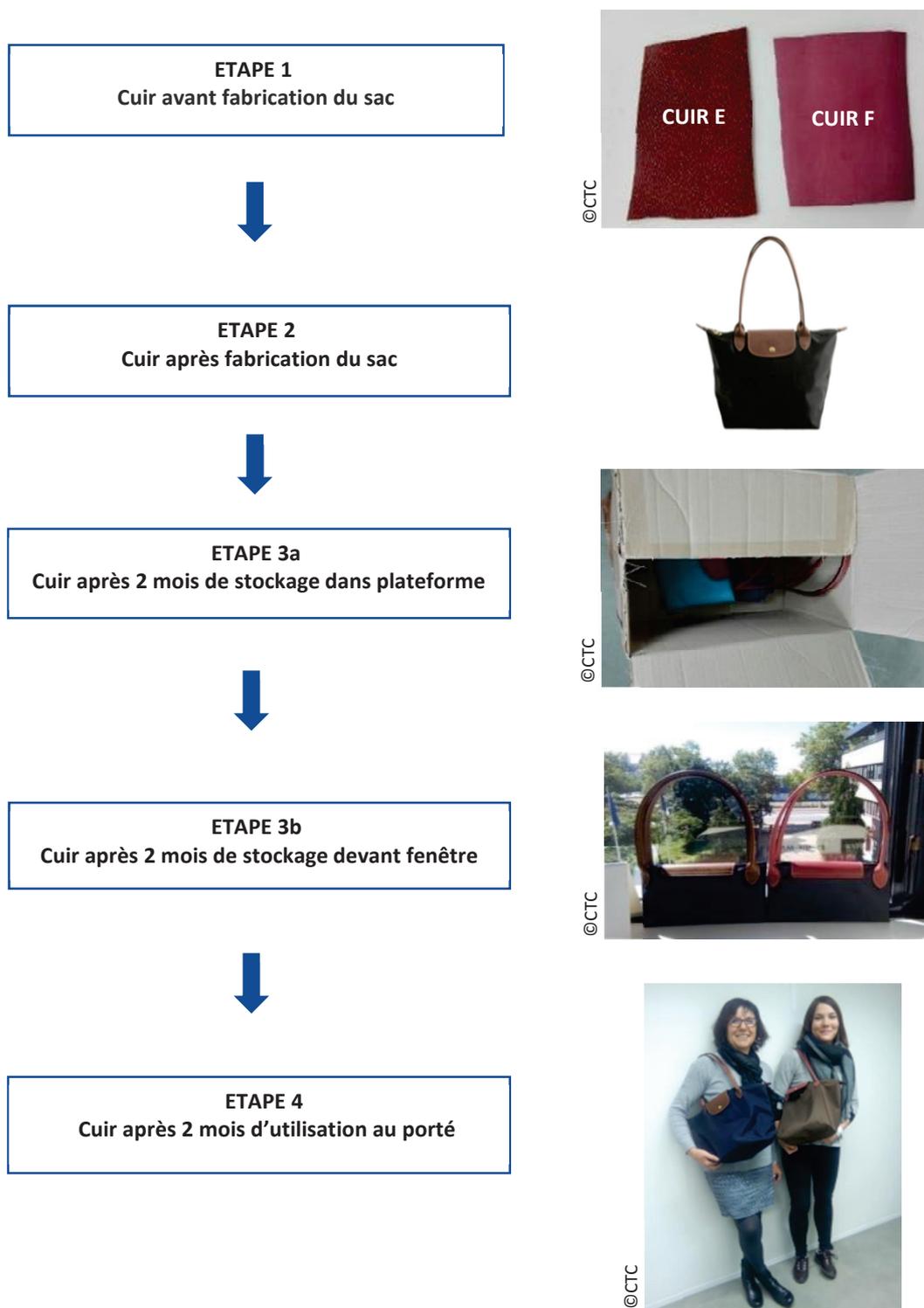


*Teneur en chrome hexavalent (mg/kg) dans les cuirs de mouton finis (polyuréthane) après vieillissement artificiel*

**Annexe 14 : Etapes de fabrication des sacs à main étudiés**



**Annexe 15 : Cycle de vie du cuir - Etude sur les sacs à mains**

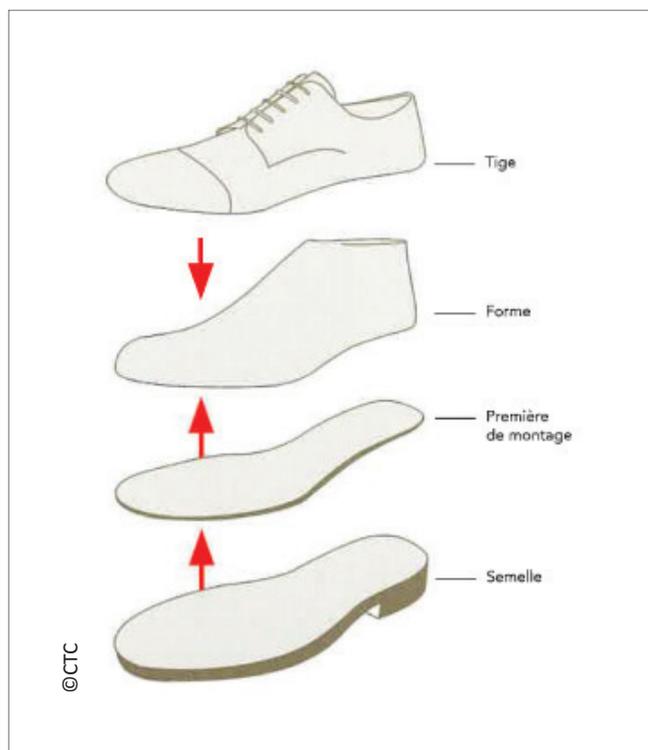


**Annexe 16 : Description d'une chaussure**

Une chaussure se décompose en trois grandes parties [85-86] :

- La *tige* est la partie supérieure de la chaussure. Elle englobe l'ensemble des matériaux qui habillent le dessus du pied (matériaux à dessus, doublure, languette, renfort, etc.).
- La *première de montage* est la partie du dessous de la chaussure sur laquelle repose le pied. C'est sur cet élément que la tige est fixée. Généralement, la première de montage n'est pas visible car elle est recouverte d'une première de propreté, élément en contact direct avec le pied qui joue un rôle dans le confort d'accueil et dans le confort hygiénique.
- La *semelle* est le dessous de la chaussure. L'ensemble tige/première de montage est fixé sur la semelle.

Ces trois éléments, constituant une chaussure, sont assemblés et mis en forme à l'aide d'un quatrième élément, la *forme*. La forme est un moule en forme de pied qui sert à la conception de la chaussure. Ce moule en bois, en matière plastique ou en métal varie selon le modèle et la taille de la chaussure souhaitée.



Principaux composants d'une chaussure [85]

### ***Annexe 17 : Etapes de fabrication des chaussures***

Malgré la mécanisation et l'automatisation des techniques de fabrication, l'industrie de la chaussure reste une industrie de main d'œuvre complexe. Le nombre d'opérations nécessaires pour fabriquer une chaussure est très variable selon le produit, le type de fabrication et le niveau de gamme, pouvant compter de 20 à 180 opérations de fabrication. Plusieurs types de techniques sont disponibles pour fabriquer une chaussure : soudé, goodyear, norvégien, injecté, vulcanisé et cousu retourné. Actuellement, environ 70% de la production mondiale de chaussures utilise la technique du soudé. Ce mode de fabrication est le plus employé dans le monde, aussi bien pour des articles bon marché que pour des articles de luxe, dans la chaussure de ville comme la chaussure de sport [85-86].

Dans cette étude, la fabrication des chaussures a été réalisée selon deux techniques de montage : le soudé et l'injecté.

#### *Le montage soudé*

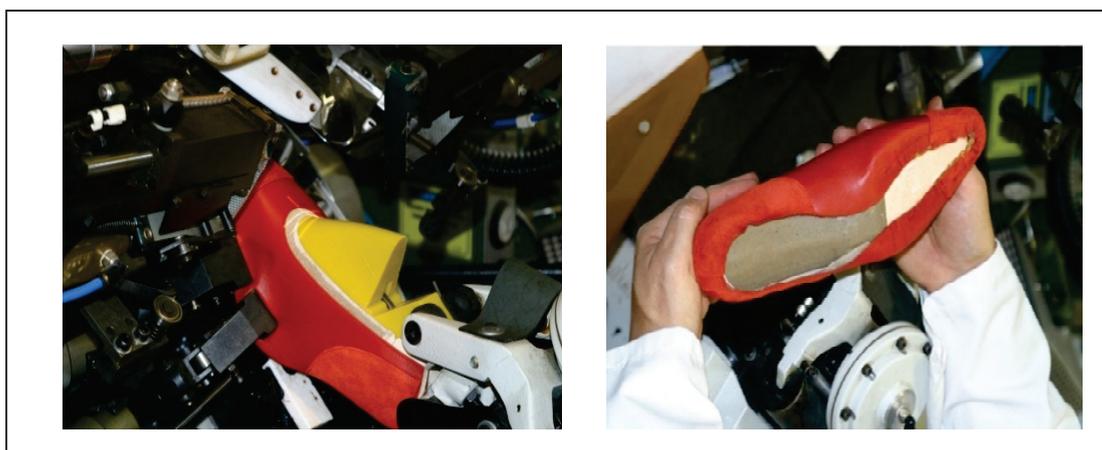
De manière générale, la fabrication de la chaussure se déroule en trois étapes.

La première phase est la fabrication de la tige. Chaque élément de la tige est découpé à partir d'un patron (modèle initialement élaboré sur une forme) dans un cuir ou une pièce de textile. Les pièces découpées du dessus de la chaussure peuvent subir différentes opérations comme le parage (affinage des bords du cuir pour faciliter l'assemblage), le rempliage (pliage des bords du cuir par collage), le perforage (création de trous pour les œillets des chaussures à lacet), l'assemblage des doublures et bien d'autres. Les pièces sont ensuite assemblées entre elles par piquage pour constituer la tige de la chaussure. La confection de la tige est identique à toutes les techniques de fabrication, seule l'étape de montage diffère.

Le montage définit l'assemblage de la tige avec la semelle. Le montage « soudé » consiste à fabriquer séparément la tige et la semelle (en matière plastique ou caoutchouc) avant de les assembler à l'aide de colle. Tout d'abord, la première de montage est positionnée sur la forme. La tige est plaquée sur la forme et l'excédent de matière est rabattu sur la première de montage par collage. Généralement, l'assemblage de la tige avec la première de montage est renforcé à l'aide d'agrafes ou de semences. Ensuite vient l'étape de l'encollage. Cette opération consiste à appliquer un film de colle sur le dessous de la tige et le dessus de la semelle. Les colles les plus utilisées sont les colles polyuréthane (PU). La mise en œuvre des colles nécessite la préparation des surfaces (tige + semelle) à encoller, ainsi que l'activation (montée en température) des deux films de colle avant l'opération d'affichage. L'affichage consiste à « souder » par une forte pression la tige et la semelle préalablement enduites de colle. Un

temps de refroidissement est nécessaire avant de retirer la forme. Le refroidissement peut être artificiel en utilisant des tunnels réfrigérants.

Enfin, la finition est la dernière étape de fabrication. Elle permet de donner à la chaussure son aspect séduisant pour la vente. Ainsi, tous les soins (nettoyage, cirage, polish...) apportés à l'embellissement de la chaussure porte le nom de bichonnage.

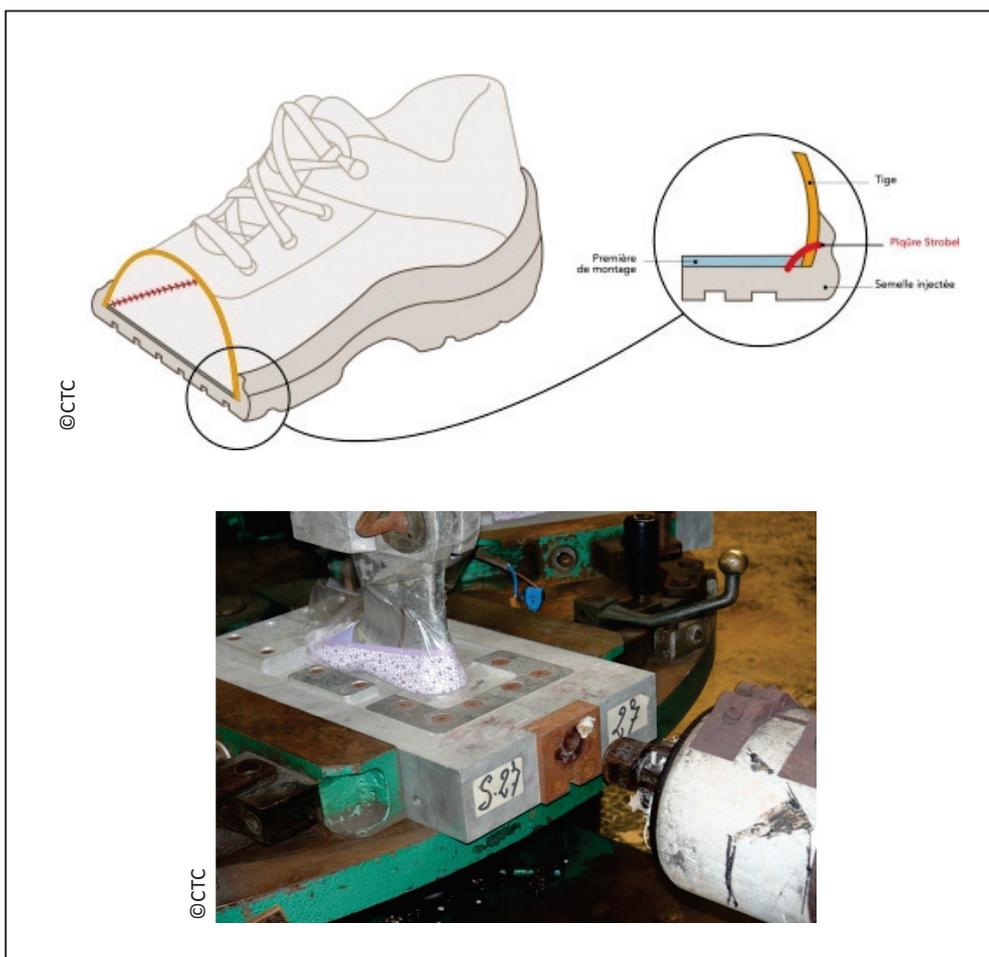


*Assemblage de la tige avec la première de montage [85]*

#### Le montage injecté

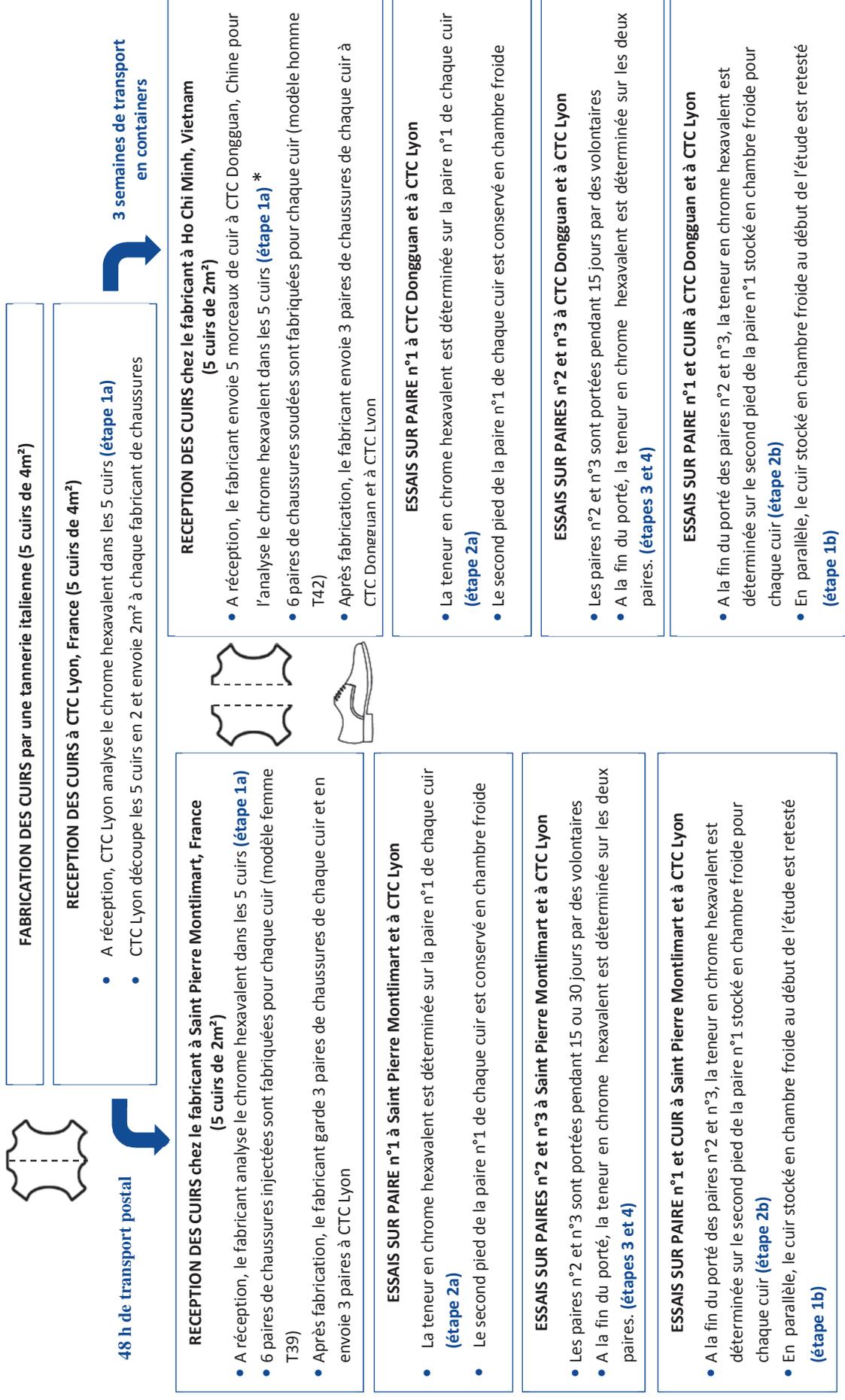
La réalisation de la tige suit le même protocole que précédemment. La tige est ensuite cousue à la première de montage par une couture de surjet de type Strobel (nom de l'inventeur de la machine). L'ensemble tige/première est monté sur forme et positionnée dans un moule à creux. La matière plastique (PVC, caoutchouc, polyuréthane...) est chauffée et fluidifiée avant d'être « injectée » sous pression dans le moule de la semelle maintenu contre la tige. Le démoulage de la chaussure est réalisé après refroidissement. Le montage injecté est illustré ci-contre.

Ce procédé de fabrication a l'avantage d'être rapide et peu coûteux, mais il nécessite un gros investissement en machines et en moules. Il est donc généralement réservé pour les productions à fort rendement.

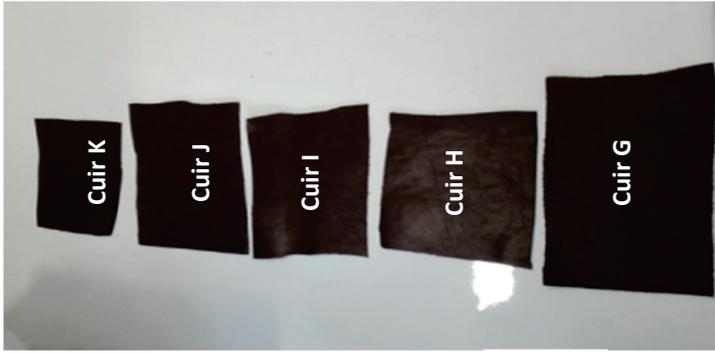


Montage injecté [85]

## Annexe 18 : Cycle de vie du cuir - Etude sur les chaussures soudées et injectées



\* le fabricant à Ho Chi Minh (Vietnam) ne possède pas de laboratoire d'analyses, les échantillons de cuir et les chaussures sont envoyés au CTC Dongguan (Chine)



©CTC



ETAPE 1a et 1b  
Cuir avant fabrication des chaussures

ETAPES 2a et 2b  
Cuir après fabrication des chaussures

ETAPES 3 et 4  
Cuir après 15/30 jours d'utilisation au porté

## Annexe 19 : Résultats du cycle de vie du cuir des chaussures soudées

| Etapas | Chaussures soudées   | Essais     | Prélèvements | Cuir G                 |                                   | Cuir H |       | Cuir I |       | Cuir J |       | Cuir K                              |                                    |                                     |
|--------|--|------------|--------------|------------------------|-----------------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
|        |  |            |              | Sans produit préventif | Produit préventif Faible quantité | Lyon   | Asie  | Lyon   | Asie  | Lyon   | Asie  | Produit préventif 1 Faible quantité | Produit préventif 1 Forte quantité | Produit préventif 2 Faible quantité |
| 1a     | A réception du cuir (Cuir)   | Collet     | 10,5         | 3,8                    | <0,25                             | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25                               | <0,25                              | <0,25                               |
|        |  | Croupon    | 6,8          | 3,9                    | 0,35                              | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25                               | <0,25                              | <0,25                               |
|        |  | Croupon    | 7,1          | 3,8                    | 0,78                              | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25                               | <0,25                              | <0,25                               |
| 2a     | Après fabrication des chaussures (Paire n°1)                             | Bout       | 0,86         | <0,25                  | <0,25                             | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25                               | <0,25                              | 1,0                                 |
|        |  | Langquette | <0,25        | <0,25                  | <0,25                             | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25                               | <0,25                              | <0,3                                |
|        |  | Talon      | 1,0          | <0,25                  | <0,25                             | 0,30   | 0,30  | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25                               | <0,25                              | 1,3                                 |
| 3      | Après 15 jours d'utilisation au porté (Paire n°2)                        | Bout       | 2,1          | <0,25                  | 0,48                              | 0,30   | 0,30  | 2,3    | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25                               | 0,60                               | 1,9                                 |
|        |  | Langquette | 2,4          | <0,25                  | 0,53                              | 0,40   | 2,2   | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25                               | 0,31                               | <0,25                               |
|        |  | Talon      | 4,1          | 0,50                   | 1,8                               | 0,80   | 2,8   | 0,30   | 0,30  | 0,37   | 0,30  | 0,81                                | 2,4                                |                                     |
| 3      | Après 15 jours d'utilisation au porté (Paire n°3)                        | Bout       | 12,5         | <0,25                  | 3,9                               | 0,50   | 2,7   | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | 1,0                                 | 0,60                               |                                     |
|        |  | Langquette | 7,6          | <0,25                  | 2,4                               | 0,50   | 4,5   | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | 0,80                                | <0,25                              |                                     |
|        |  | Talon      | 16,5         | <0,25                  | 6,4                               | 0,40   | 8,4   | <0,25  | <0,25 | 0,30   | <0,25 | 2,7                                 | 1,3                                |                                     |
| 1b     | Après stockage en chambre froide pendant les essais au porté (Cuir)      | Collet     | 8,5          | 4,1                    | <0,25                             | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25                               | <0,25                              |                                     |
|        |  | Croupon    | 5,5          | 4,1                    | <0,25                             | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25                               | <0,25                              |                                     |
|        |  | Croupon    | 7,1          | 4,1                    | <0,25                             | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25                               | <0,25                              |                                     |
| 2b     | Après stockage en chambre froide pendant les essais au porté (Paire n°1) | Bout       | <0,25        | <0,25                  | <0,25                             | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25                               | 1,2                                |                                     |
|        |  | Langquette | 1,2          | <0,25                  | <0,25                             | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25                               | <0,25                              |                                     |
|        |  | Talon      | 1,2          | <0,25                  | <0,25                             | 0,30   | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25  | <0,25 | <0,25                               | 0,90                               |                                     |

Annexe 20 : Résultats du cycle de vie du cuir des chaussures injectées

| Etapas | Chaussures injectées<br>Essais  | Cuir G                    |          | Cuir H                                 |          | Cuir I                                |          | Cuir J                                 |          | Cuir K                                |          |       |
|--------|---|---------------------------|----------|--|----------|---------------------------------------|----------|--|----------|---------------------------------------|----------|-------|
|        |   | Sans produit<br>préventif |          | Produit préventif 1<br>Faible quantité |          | Produit préventif 1<br>Forte quantité |          | Produit préventif 2<br>Faible quantité |          | Produit préventif 2<br>Forte quantité |          |       |
|        |   | Lyon                      | StPierre | Lyon                                   | StPierre | Lyon                                  | StPierre | Lyon                                   | StPierre | Lyon                                  | StPierre |       |
| 1a     | A réception du cuir<br>(Cuir)   | Collet                    | 10,5     | 4,8                                    | <0,25    | <0,25                                 | <0,25    | <0,25                                  | <0,25    | <0,25                                 | <0,25    | <0,25 |
|        |   | Croupon                   | 6,8      | 4,8                                    | 0,35     | <0,25                                 | <0,25    | <0,25                                  | <0,25    | <0,25                                 | <0,25    | <0,25 |
|        |   | Croupon                   | 7,1      | 4,6                                    | 0,78     | <0,25                                 | <0,25    | <0,25                                  | <0,25    | <0,25                                 | <0,25    | <0,25 |
| 2a     | Après fabrication des<br>chaussures (Paire n°1)                                   | Bout                      | 6,5      | 5,3                                    | 0,94     | 0,40                                  | 0,63     | 0,60                                   | 0,30     | <0,25                                 | <0,25    | <0,25 |
|        |   | Langue                    | 5,8      | 6,2                                    | 0,76     | 0,40                                  | 0,42     | 0,40                                   | <0,25    | <0,25                                 | <0,25    | <0,25 |
|        |   | Talon                     | 6,1      | 5,6                                    | 0,89     | 0,40                                  | 1,0      | 0,90                                   | 0,33     | <0,25                                 | <0,25    | <0,25 |
| 3      | Après 15 jours<br>d'utilisation au porté<br>(Paire n°2)                           | Bout                      | 5,6      | 6,8                                    | 2,3      | 1,2                                   | 1,1      | 1,2                                    | 0,45     | <0,25                                 | <0,25    | <0,25 |
|        |   | Langue                    | 7,2      | 10,7                                   | 4,0      | 1,4                                   | 1,7      | 1,2                                    | 1,1      | <0,25                                 | 0,47     | <0,25 |
|        |   | Talon                     | 5,8      | 8,0                                    | 3,1      | 1,4                                   | 2,0      | 0,55                                   | 1,3      | <0,25                                 | 0,25     | <0,25 |
| 3      | Après 15 jours<br>d'utilisation au porté<br>(Paire n°3)                           | Bout                      | -        | 8,6                                    | -        | 0,8                                   | -        | 1,9                                    | -        | 1,7                                   | -        | 0,69  |
|        |   | Langue                    | -        | 8,4                                    | -        | -                                     | -        | 2,8                                    | -        | 0,64                                  | -        | 1,0   |
|        |   | Talon                     | -        | 8,2                                    | -        | 1,0                                   | -        | 1,0                                    | -        | 3,9                                   | -        | 0,90  |
| 4      | Après 30 jours<br>d'utilisation au porté<br>(Paire n°3)                           | Bout                      | 7,9      | -                                      | 4,1      | -                                     | 5,8      | -                                      | 4,2      | -                                     | 1,5      | -     |
|        |   | Langue                    | 10,0     | -                                      | 4,0      | -                                     | 4,2      | -                                      | 2,8      | -                                     | 1,8      | -     |
|        |   | Talon                     | 10,4     | -                                      | 5,0      | -                                     | 6,8      | -                                      | 3,1      | -                                     | 3,6      | -     |
| 1b     | Après stockage en<br>chambre froide pendant<br>les essais au porté<br>(Cuir)      | Collet                    | 9,8      | 6,3                                    | 1,9      | <0,25                                 | <0,25    | <0,25                                  | 0,39     | 0,55                                  | <0,25    | <0,25 |
|        |   | Croupon                   | 8,0      | 6,3                                    | 0,65     | <0,25                                 | <0,25    | <0,25                                  | <0,25    | 0,63                                  | <0,25    | <0,25 |
|        |   | Croupon                   | 7,6      | 6,4                                    | 0,46     | <0,25                                 | <0,25    | <0,25                                  | <0,25    | 0,66                                  | <0,25    | <0,25 |
| 2b     | Après stockage en<br>chambre froide pendant<br>les essais au porté<br>(Paire n°1) | Bout                      | 5,8      | 7,5                                    | 1,1      | 1,0                                   | 0,94     | 1,3                                    | 0,47     | 0,36                                  | <0,25    | <0,25 |
|        |   | Langue                    | 5,4      | 6,7                                    | 0,40     | 1,2                                   | 0,43     | 0,64                                   | 0,42     | <0,25                                 | <0,25    | <0,25 |
|        |   | Talon                     | 6,1      | 6,5                                    | 1,1      | 1,2                                   | 1,2      | 1,2                                    | 0,86     | 0,35                                  | <0,25    | <0,25 |