



HAL
open science

Élaboration de méthodes d'analyse de l'impact environnemental des différents types de tannage du cuir pour le marché du luxe dans le but d'un choix de procédé écologiquement optimisé

Agnès Thomasset

► To cite this version:

Agnès Thomasset. Élaboration de méthodes d'analyse de l'impact environnemental des différents types de tannage du cuir pour le marché du luxe dans le but d'un choix de procédé écologiquement optimisé. Autre. Ecole Centrale de Lyon, 2025. Français. ⟨NNT : 2025ECDL0023⟩. ⟨tel-05261844⟩

HAL Id: tel-05261844

<https://theses.hal.science/tel-05261844v1>

Submitted on 15 Sep 2025

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.



HAL Authorization



N° d'ordre NNT : 2025ECDL0023

THESE DE DOCTORAT DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON **membre de l'Université de Lyon**

Ecole Doctorale N°34
EDML - Matériaux

Spécialité de doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 11 juillet 2025, par :

Agnès THOMASSET

Élaboration de méthodes d'analyse de l'impact environnemental des différents types de tannage du cuir pour le marché du luxe dans le but d'un choix de procédé écologiquement optimisé.

Devant le jury composé de :

Fabrice BUREL, Professeur des universités, INSA Rouen Normandie	Rapporteur
Philippe LOUBET, Maître de conférences HDR, Bordeaux INP	Rapporteur
Jean-Pierre CLOAREC, Professeur des universités, Ecole Centrale de Lyon	Examinateur
Sophie COSTIL, Professeure des universités, UTBM	Examinatrice
Stéphane BENAYOUN, Professeur des universités, Ecole Centrale de Lyon	Directeur de thèse

Jérôme Marcilloux, Directeur général, ITECH Lyon

invité

Unité de recherche : LTDS - Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes



**Elaboration de méthodes d'analyse de l'impact
environnemental des différents types de tannage du cuir pour
le marché du luxe dans le but d'un choix de procédé
écologiquement optimisé.**

AGNES THOMASSET

Mai 2025

ENCADRANTS THESE

ECL : Stéphane Benayoun

PARTENAIRES INDUSTRIELS

CTC

FFTM

LVMH

Richemont

Tanneries Haas

Remerciements

Je remercie tout d'abord les membres du jury, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et d'y consacrer leur temps précieux, ainsi que les rapporteurs, Monsieur Fabrice Burel et Monsieur Philippe Loubet, pour leur expertise et leur lecture attentive.

Je tiens également à exprimer ma gratitude aux membres de mes comités de thèse, pour le temps qu'ils m'ont consacré et leurs conseils éclairés tout au long de ces années.

Mes remerciements vont tout particulièrement à mon directeur de thèse, Monsieur Stéphane Benayoun, pour son écoute, son intérêt constant pour ce travail, sa bienveillance, et la relation de confiance et d'amitié que nous avons construite au fil du temps.

Je remercie sincèrement les partenaires industriels — CTC, FFTM, LVMH, Richemont et les Tanneries Haas — pour leur soutien financier, leur intérêt pour ce projet, et leur aide précieuse auprès de leurs tanneries ou tanneries partenaires, permettant ainsi l'accès aux données indispensables à cette recherche.

Je tiens également à remercier tout particulièrement les personnes qui, au sein de ces structures, ont facilité et accompagné ce travail : Messieurs Poncet et Poupard (CTC), Madame Hivert (FFTM), Monsieur Pichon (LVMH), Monsieur Kestenband (Richemont), ainsi que Monsieur Müller (Tanneries Haas).

Je remercie chaleureusement les tanneries concernées, et plus particulièrement Robin, Nassim, Jean-Philippe et Vincent, ainsi que l'ensemble du personnel, pour le temps accordé et les moyens mis en œuvre pour faciliter la collecte de données.

Je n'oublie pas les étudiants de l'ITECH, dont la contribution à la réalisation de certains tests a été précieuse pour ce travail, et plus particulièrement Pauline, pour son implication rigoureuse.

Je souhaite également remercier chaleureusement mes collègues Delphine, Laetitia et Franck, pour leur soutien, les échanges stimulants, et les nombreux moments partagés à débattre, douter, chercher — et parfois trouver.

Merci au directeur de l'ITECH, Monsieur Jérôme Marcilloux, d'avoir accepté avec enthousiasme que je me lance dans cette aventure en parallèle de mes activités d'enseignante, et de m'avoir soutenue tout au long de ces années.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis. Ils ont été mes piliers personnels, m'offrant l'équilibre, le soutien et l'énergie nécessaires pour mener à bien cette aventure exigeante.

"La grandeur d'un métier est peut-être, avant tout, d'unir les hommes : il n'est qu'un luxe véritable, et c'est celui des relations humaines." Antoine de Saint-Exupéry

Résumé

Dans un contexte de transition écologique et face à une demande croissante de transparence dans la filière du cuir pour le marché du luxe, cette thèse vise à développer une méthodologie rigoureuse d'analyse de l'impact environnemental de différents types de tannage du cuir – chrome, végétal, triazine – afin de guider les choix technologiques vers des solutions plus durables.

Une bibliographie scientifique et technique des impacts environnementaux associés à la filière cuir met en lumière la complexité des procédés, la diversité des formulations chimiques, ainsi que les enjeux liés à l'impact du cuir. Les liens entre cuir et environnement sont examinés sous l'angle des bonnes pratiques en tannerie, des outils existants pour mesurer les impacts, et des défis à venir pour le secteur. L'état de l'art consacré à l'ACV (Analyse de Cycle de Vie) appliquée au cuir souligne l'hétérogénéité des approches et la nécessité d'une méthode comparative fiable, condition préalable à toute évaluation pertinente.

Dans la continuité de cette réflexion, une étude expérimentale approfondie est conduite sur la durabilité des cuirs issus des trois types de tannage mentionnés. À travers des protocoles de vieillissement accéléré et des tests physico-mécaniques et chimiques, il est démontré que, pour un usage en maroquinerie de luxe, les cuirs présentent une durabilité équivalente. Ce constat permet de fonder les analyses environnementales sur une unité fonctionnelle commune : 1 m² de cuir fini assurant 10 ans d'usage en maroquinerie de luxe.

Sur cette base, des ACV comparatives sont ensuite réalisées sur les trois technologies de tannage, d'abord en conditions contrôlées de laboratoire, puis dans un cadre industriel auprès de plusieurs tanneries. Les résultats sur cuir de bovin mettent en évidence des contrastes notables : le tannage au chrome se révèle moins impactant en termes d'empreinte carbone et de consommation de ressources fossiles, tandis que les procédés sans chrome génèrent davantage d'impacts sur ces critères, mais se montrent plus favorables du point de vue de la toxicité humaine (cancer) et de la pression sur les ressources minérales.

Pour renforcer l'interprétation des résultats, une double analyse – d'incertitudes (via la méthode de Monte Carlo) et de sensibilité (variation d'épaisseur, formulation, échelle de production, espèce animale) – est menée. Ces investigations confirment des différences entre procédés, montrant que certains paramètres techniques influencent fortement les résultats. Elles révèlent qu'aucun procédé de tannage ne peut être considéré comme systématiquement meilleur d'un point de vue environnemental : le choix doit se faire en fonction des priorités environnementales retenues (empreinte carbone, toxicité, ressources, etc.). De plus, autant il est possible de différencier des tannages organiques et minéraux, car ils interviennent sur des catégories d'impact différentes, il reste cependant difficile de hiérarchiser différents tannages d'un même type (par exemple organiques : végétal et triazine), en raison de l'accumulation des incertitudes associées aux données.

Ce travail aboutit à une série de recommandations méthodologiques destinées à fiabiliser les futures ACV sur le tannage du cuir. Elles portent sur la structuration des analyses (prise en compte systématique du corroyage, définition de l'épaisseur, caractérisation des formulations chimiques), sur les conditions de comparabilité entre technologies (notamment la représentativité industrielle et la prise en compte des incertitudes), et sur l'identification de leviers de réduction de l'impact environnemental (optimisation des épaisseurs, des bains de tannage et corroyage – nature, quantité des produits chimiques). Ainsi, une base méthodologique solide est proposée pour structurer les ACV du tannage du cuir, qu'il s'agisse d'analyses ponctuelles, comparatives ou de démarches d'amélioration environnementale, y compris lors du développement de nouveaux produits.

Abstract

In a context of ecological transition and growing demand for transparency in the luxury leather sector, this thesis aims to develop a rigorous methodology for assessing the environmental impact of different leather tanning processes—chrome, vegetable, and triazine—in order to guide technological choices toward more sustainable solutions.

A scientific and technical review of the environmental impacts associated with the leather industry highlights the complexity of processes, the diversity of chemical formulations, and the key issues related to leather's environmental footprint. The links between leather and the environment are explored through the lens of best practices in tanneries, existing tools for impact assessment, and the upcoming challenges for the sector. The state of the art on Life Cycle Assessment (LCA) applied to leather reveals highly heterogeneous approaches and underlines the need for a reliable comparative method—an essential prerequisite for any meaningful evaluation.

Building on this foundation, an in-depth experimental study is conducted on the durability of leathers produced using the three tanning methods. Through accelerated aging protocols and physico-mechanical and chemical testing, it is demonstrated that, for luxury leather goods applications, all three types of leather exhibit equivalent durability. This finding supports the use of a common functional unit for environmental analysis: 1 m² of finished leather ensuring 10 years of use in luxury leather goods.

Based on this, comparative LCAs are carried out on the three tanning technologies, first under controlled laboratory conditions and then within industrial settings in collaboration with several partner tanneries. The results on bovine leather reveal notable contrasts: chrome tanning proves to have a lower impact in terms of carbon footprint and fossil resource consumption, whereas chrome-free processes tend to have greater impacts on those criteria, but are more favourable with regard to human toxicity (cancer) and pressure on mineral resources.

To deepen the interpretation of these results, a dual analysis—uncertainty (via Monte Carlo simulation) and sensitivity (variations in thickness, formulation, production scale, animal species)—is conducted. These analyses confirm some differences between processes, while also showing that some technical parameters strongly influence outcomes. They reveal that no tanning process can be considered systematically better from an environmental point of view: the choice must depend on the environmental priorities defined (carbon footprint, toxicity, resource use, etc.). Moreover, while it is possible to distinguish between organic and mineral tanning processes based on their impact categories, it remains particularly difficult to rank different tanning processes of the same type (e.g., organic: vegetable vs. triazine) due to the accumulation of uncertainties associated with the input data.

This work leads to a series of methodological recommendations aimed at strengthening the reliability of future LCAs on leather tanning. These recommendations concern the structuring of the analyses (such as the systematic inclusion of wet-end operations, the definition of leather thickness, and the characterization of chemical formulations), the conditions for comparability between technologies (notably industrial representativeness and the consideration of uncertainties), and the identification of levers for reducing environmental impact (such as the optimization of thicknesses and tanning/wet-end baths—nature and quantity of chemical). Thus, a solid methodological framework is proposed to structure LCAs on leather tanning, whether for standalone assessments, comparative studies, or environmental improvement approaches, including in the development of new leather products.

Mots clés

Tannage chrome / végétal / triazine

Procédé du cuir

Tannerie

Longévité du cuir

Vieillessement du cuir

Analyse du cycle de vie (ACV)

Analyse d'incertitudes

Analyse de sensibilité

Keywords

Chrome / vegetable / triazine tanning

Leather processing

Tannery

Leather durability

Leather ageing

Life Cycle Assessment (LCA)

Uncertainty analysis

Sensitivity analysis

Introduction générale

La dimension environnementale est devenue une contrainte impérative pour un certain nombre d'entreprises. Le luxe, en particulier, se nourrit d'un savoir-faire d'exception, de matériaux nobles et souvent rares, issus de filières longues et exigeantes. Il ne peut donc s'inscrire dans une logique de durabilité superficielle : la préservation des ressources naturelles, des savoirs et des territoires devient une condition de pérennité pour l'ensemble du secteur. Les nouvelles valeurs du luxe passent nécessairement par des actions concrètes, mesurables et visibles en termes de RSE (Responsabilité Sociétale des Entreprises), attendues tant par les parties prenantes internes qu'externes.

Dans ce contexte, les grandes maisons de luxe, soucieuses de sécuriser leurs approvisionnements en matériaux de qualité et en savoir-faire, ont engagé depuis plusieurs années une démarche d'intégration partielle de l'amont de leur filière. Cette maîtrise plus fine des chaînes de valeur leur confère une légitimité accrue pour agir sur les aspects environnementaux, sociaux et éthiques, en cohérence avec leurs engagements RSE et leur positionnement haut de gamme.

La maroquinerie de luxe est donc aujourd'hui au cœur des enjeux environnementaux. Et avec elle, c'est toute l'industrie du cuir qui est concernée. Les attentes croissantes des consommateurs, les obligations réglementaires, les exigences des labels et des investisseurs poussent cette industrie à revoir en profondeur ses pratiques, sans compromettre la performance, l'esthétique ou la longévité des produits.

La transformation de peaux brutes en cuir repose sur une succession d'étapes chimiques et mécaniques complexes. Chacune de ces étapes constitue un procédé à part entière, avec ses intrants, ses émissions, ses déchets et ses impacts potentiels. Toutefois, ce travail se concentre sur l'étape du tannage, qui intervient au début du processus de transformation et garantit l'imputrescibilité du matériau. Si l'ensemble des étapes de transformation du cuir présente des enjeux environnementaux spécifiques, c'est le tannage qui retient aujourd'hui particulièrement l'attention, en raison de la prédominance du tannage au chrome et des interrogations qu'il suscite.

Ainsi, le tannage au chrome, historiquement dominant pour ses performances techniques, fait l'objet d'une forte médiatisation, principalement en lien avec les risques associés à la formation de chrome VI, reconnu comme toxique. Cette problématique, largement relayée dans le débat public, a contribué à une remise en question généralisée de cette technologie, parfois sans distinction claire entre perception et réalité industrielle. Parallèlement, des procédés dits alternatifs – végétaux ou synthétiques – sont de plus en plus explorés ou revendiqués comme plus respectueux de l'environnement. Toutefois, la diversité de ces technologies, la variabilité de leurs conditions de mise en œuvre, ainsi que la complexité des chaînes d'approvisionnement rendent leur évaluation environnementale difficile.

A ce jour, il n'existe pas de méthode clairement établie permettant de comparer de manière rigoureuse et objective les impacts environnementaux des différentes technologies de tannage. Les décisions techniques ou marketing sont souvent prises sur la base de critères partiels, d'approches mono-indicateurs, ou d'arguments peu fondés scientifiquement. Cela met en lumière un besoin méthodologique fort : disposer d'outils d'évaluation adaptés aux spécificités du cuir, permettant une comparaison fiable des procédés, en particulier dans un secteur comme celui du luxe, où les exigences de performance, de durabilité et d'image sont particulièrement élevées. C'est dans cette perspective que s'inscrit cette thèse, intitulée : "Élaboration de méthodes d'analyse de l'impact environnemental des différents types de tannage du cuir pour le marché du luxe dans le but d'un choix de procédé écologiquement optimisé". L'objectif de cette recherche est de proposer une méthodologie robuste permettant de comparer, selon une approche multicritère, les impacts environnementaux de plusieurs technologies de tannage pertinentes pour le secteur du cuir de luxe : tannage au chrome, tannage végétal,

et tannages synthétiques. Pour cela, le travail s'appuie sur l'Analyse du Cycle de Vie (ACV) comme cadre théorique et méthodologique. L'ACV permet une évaluation systémique et quantitative des impacts environnementaux associés à chaque étape du processus, depuis la production des intrants jusqu'à la sortie du cuir fini. Elle constitue aujourd'hui l'outil de référence pour guider les arbitrages techniques ou stratégiques dans une optique de développement durable.

Afin de répondre à cet objectif, le rapport s'articule en quatre parties complémentaires :

La première partie constitue une revue bibliographique approfondie. Elle présente les procédés de fabrication du cuir, les produits chimiques utilisés pour le tannage, les flux entrants et sortants associés, ainsi que les grands principes de l'ACV appliquée au cuir. Elle établit également un état de l'art des travaux existants en matière d'évaluation environnementale des procédés de tannage.

La deuxième partie porte sur l'étude expérimentale de la durabilité des cuirs issus de différents procédés de tannage. Elle s'appuie sur des protocoles de vieillissement artificiel et vise à vérifier que la longévité des cuirs est comparable entre les technologies étudiées. Cette étape est essentielle, car la durée de vie est un paramètre central pour permettre une comparaison équitable en ACV.

La troisième partie présente les analyses de cycle de vie proprement dites, menées à la fois en laboratoire et sur des sites industriels. Elle compare les impacts environnementaux des trois procédés de tannage à l'étude, en s'appuyant sur des données primaires issues d'entreprises partenaires, selon une méthodologie rigoureuse allant de la collecte des données à l'interprétation des résultats.

Enfin, la quatrième partie est consacrée à une analyse de robustesse des résultats d'ACV. Elle explore les incertitudes et les sensibilités liées à différents paramètres techniques ou contextuels (site de production, épaisseur du cuir, formulation, espèce animale, etc.), et se conclut par une série de recommandations méthodologiques pour fiabiliser les futures évaluations environnementales et accompagner les choix technologiques des acteurs de la filière.

Ce travail vise ainsi à éclairer, de manière scientifique et opérationnelle, les arbitrages environnementaux relatifs au choix du procédé de tannage, dans un secteur où l'excellence technique doit désormais rimer avec exemplarité environnementale.

Table des matières

PARTIE 1 : BIBLIOGRAPHIE – CUIR ET ENVIRONNEMENT	1
Glossaire	2
Introduction.....	3
I. Le processus de fabrication du cuir	4
I.1 La peau brute	4
I.2 La rivière	5
I.3 Le tannage	7
I.4 Le corroyage	23
I.5 Le finissage	23
II. Les produits chimiques du tannage : provenances, transformations et toxicité	25
II.1 Chrome	25
II.2 Tanins végétaux	32
II.3 Tanins synthétiques	41
II.4 Autres produits	45
III. Les entrants et sortants du tannage (directs)	46
III.1 Les entrants directs	46
III.2 Les sortants	53
III.3 Synthèse entrants et sortants directs du système	67
IV. L'ACV : L'Analyse de Cycle de Vie	69
IV.1 Les normes	69
IV.2 Principes	70
IV.3 Logiciels d'ACV	75
V. Le cuir & l'environnement	77
V.1 Les organismes	77
V.2 Les guides de bonnes pratiques	79
V.3 Les audits environnementaux	81
V.4 Les eco label pour le cuir	83
V.5 Les guides pour l'ACV et l'empreinte carbone dans le cuir	85
VI. Etat de l'art de l'ACV appliquée au cuir	89
VI.1 Généralités	89
VI.2 Comparaison de différents tannages via l'ACV	91
VI.3 Synthèse	95
Conclusion	98
Bibliographie.....	99
Table des figures	108

Table des tableaux	110
ANNEXE I : Température de rétraction	112

PARTIE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE – LONGEVITE DES TANNAGES

.....	113
Etude de durabilité des cuirs en fonction des différents tannages.....	114
I. Introduction	116
II. Materials and Methods	118
II.1. Materials	118
II.2. Physical Analysis Methods	119
II.3. Chemical Analysis Methods	120
II.4. Complementary Analysis Methods	121
II.5. Aging Methods	122
II.6. Description of the Test Plan	122
III. Results and Discussion	123
III.1. Physico-Mechanical Degradations	123
III.2. Biodegradation	133
III.3. Chemical Degradations	134
IV. Conclusions	139
References	140
Figures Legends	142
Tables Legends	143
Conclusion de l'étude de durabilité et fondements pour l'ACV comparative	144

PARTIE 3 : ETUDES DE CAS – ACV COMPARATIVES DE TANNAGES

.....	145
Introduction.....	146
I. Définition des objectifs et du champ de l'étude	147
I.1 Objectifs	147
I.2 Partenaires industriels de l'étude	147
I.3 Unité fonctionnelle et champ de l'étude	147
I.4 Choix des bases de données et des méthodes de calcul.....	150

II. ACV des tannages réalisés en laboratoire	153
II.1 Méthodologie pour la collecte et le traitement des données	153
II.2 Collecte des données primaires et inventaires	155
II.3 Données secondaires	158
II.4 Analyse d'impacts : résultats de l'ACV	161
II.5 Interprétation.....	164
II.6 Conclusion.....	166
III. ACV des tannages en milieu industriel Tannerie 1: Comparaison triazine/chrome sur veau... ..	167
III.1 Méthodologie pour la collecte et le traitement des données	167
III.2 Collecte des données primaires, inventaires et données secondaires	169
III.3 Analyse d'impacts : résultats de l'ACV	171
III.4 Interprétation & Conclusion	174
IV. ACV des tannages en milieu industriel Tannerie 2&4: Comparaison végétal/chrome sur bovin	175
IV.1 Méthodologie pour la collecte et le traitement des données	175
IV.2 Collecte des données primaires, inventaires et données secondaires	177
IV.3 Analyse d'impacts : résultats de l'ACV.....	179
IV.4 Interprétation & Conclusion	182
V. ACV des tannages en milieu industriel Tannerie 3: Comparaison triazine/chrome sur crocodiliens	183
V.1 Méthodologie pour la collecte et le traitement des données	183
V.2 Collecte des données primaires, inventaires et données secondaires	184
V.3 Analyse d'impacts : résultats de l'ACV	186
V.4 Interprétation & Conclusion	190
Conclusion	191
Bibliographie.....	193
Table des figures	194
Table des tableaux.....	196
ANNEXE I : Modélisation des effluents et calcul de leurs impacts vers l'eau et le sol	197

CONFIDENTIEL

PARTIE 4 : ANALYSE DE ROBUSTESSE ET RECOMMANDATIONS POUR L'ACV DU CUIR	199
Introduction.....	200
I. Analyse d'incertitudes.....	201
I.1 Objectifs	201
I.2 Définition des incertitudes.....	201
I.3 Résultats de l'analyse d'incertitude	204
I.4 Conclusions & discussions.....	208

II. Analyse de sensibilité : variabilité suivant les sites de production	210
II.1 Objectifs	210
II.2 Méthodologie.....	210
II.3 Tannage/corroyage chrome.....	211
II.4 Tannage/corroyage triazine	213
II.5 Tannage/corroyage végétal	215
II.6 Synthèse & discussions	216
III. Analyse de sensibilité : épaisseur du cuir, variabilité des formulations et échelle de production	220
III.1 Objectifs & méthodologie	220
III.2 Influence de l'épaisseur sur les résultats d'ACV.....	220
III.3 Influence des formulations sur les résultats d'ACV.....	226
III.4 Influence de l'échelle de production (laboratoire vs industriel)	228
III.5 Synthèse sur l'impact de l'épaisseur du cuir fini, de la variabilité des formules et du site de production sur les résultats d'ACV.....	232
IV. Analyse de sensibilité : impact de l'espèce animale	234
IV.1 Objectifs & méthodologie.....	234
IV.2 Analyse comparée veau-crocodilien	235
IV.3 Synthèse : impact de l'espèce animal sur les résultats d'ACV	237
V. Synthèse et recommandations	239
V.1 Synthèse des facteurs de variation des ACV et conclusions	239
V.2 Recommandations	241
Conclusion générale	244
Bibliographie.....	247
Table des figures	248
Table des tableaux.....	250
ANNEXE I : Méthode de Monte Carlo.....	251
ANNEXE II : Comparaison deux à deux des résultats dans Simapro	253

CONFIDENTIEL

A hand is shown holding a mound of dark brown soil with a small green seedling growing from it. The scene is set against a blurred green background. A decorative border with a scalloped, four-pointed shape surrounds the central image. The border consists of a solid black outer line and a dashed black inner line. In the center of this border is a white oval containing the title text.

PARTIE 1 :
BIBLIOGRAPHIE –
CUIR ET
ENVIRONNEMENT

Glossaire

COTANCE	Confédération des Associations Nationales de Tanneurs et Mégissiers de la communauté Européenne
CE	Commission Européenne
CTC	Centre Technique du Cuir
ECO ₂ L	Energy Controlled Leather
EPD	Environmental Product Declaration
EU Ecolabel	Ecolabel européen
Eurofins BLC	Leather Technology Center
FFTM	Fédération Française des Tanneries et Mégisseries
FILK	Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen
ILCD	International Reference Life Cycle Data System
IPCC	The Intergovernmental Panel on Climate Change
ISO	International Standardization Organization
IULTCS	International Union of Leather Technologists and Chemists Societies
JRC	The Joint Research Center
LWG	Leather Working Group
OCDE	L'Organisation de coopération et de développement économiques
ONU	Organisation des Nations unies
UNIDO	United Nations Industrial Development Organization
UNEP	United Nations Environment Program
WBCSD	World Business Council for Sustainable Development
WRI	world resource institute
ZDHC	Zero Discharge of Hazardous Chemicals

Introduction

Le tannage du cuir est un procédé complexe qui transforme une matière première naturelle en un matériau durable aux nombreuses applications. Toutefois, cette transformation implique l'utilisation de divers produits chimiques et consomme des ressources importantes, soulevant ainsi des enjeux environnementaux majeurs. Cette synthèse bibliographique vise à dresser un état des lieux précis du tannage du cuir sous l'angle de son impact environnemental et à fournir une base solide pour l'analyse détaillée qui suivra.

Dans un premier temps, les mécanismes du tannage seront expliqués en détaillant les procédés existants d'un point de vue chimique et industriel. Une attention particulière sera portée aux nouvelles méthodes en développement, dont l'objectif est de réduire l'empreinte écologique de cette industrie. Ensuite, les principaux éléments chimiques impliqués dans le tannage seront étudiés, depuis leur fabrication et leur provenance jusqu'à leur toxicité et leur impact sur l'environnement.

L'analyse se poursuivra par une évaluation des flux de matières et d'énergie au sein du processus de tannage. L'étude des entrants et sortants, qu'il s'agisse d'eau, d'énergie ou de déchets, permettra de quantifier les impacts directs du procédé et d'identifier les leviers d'amélioration possibles.

Enfin, un panorama des démarches environnementales mises en place par les acteurs du marché sera dressé. Normes, guides de bonnes pratiques, audits et labels seront passés en revue afin de comprendre comment l'industrie du cuir s'adapte aux exigences croissantes en matière de durabilité

Sur cette base, l'Analyse du Cycle de Vie (ACV) est l'outil principal envisagé pour évaluer l'impact environnemental des différents procédés de tannage. Cette approche permettra non seulement de mesurer et de comparer les performances environnementales des différentes méthodes, mais aussi d'interpréter les résultats obtenus. Dans un premier temps, l'ACV sera expliquée dans ses principes généraux, afin de poser les bases de son application dans le contexte du tannage du cuir. Un état de l'art sera ensuite réalisé sur les études ACV menées dans ce domaine au cours des dernières années, afin d'adapter au mieux l'approche à l'industrie du cuir. Ce travail préliminaire permettra de tirer parti des méthodologies existantes et d'ajuster les critères et paramètres d'analyse, afin de proposer une étude cohérente et pertinente pour l'évaluation des impacts environnementaux.

I. Le processus de fabrication du cuir

La transformation de peaux brutes en cuir est une succession d'étapes chimiques et mécaniques complexes, chaque étape constituant à elle-seule un processus avec ses spécificités. Le processus dans son intégralité peut prendre entre 4 à 6 semaines. Toutefois, il est souvent entrecoupé et les peaux peuvent être stockées aux étapes de wet-blue/wet-white ou de crust.

On distingue un process humide, comprenant la rivière, le tannage et le corroyage et un process de finissage. Le process humide est caractérisé par un travail de la peau mouillée, par immersion dans différents bains, alors que le finissage sera réalisé une fois le cuir séché (cf. figure 1). (1)

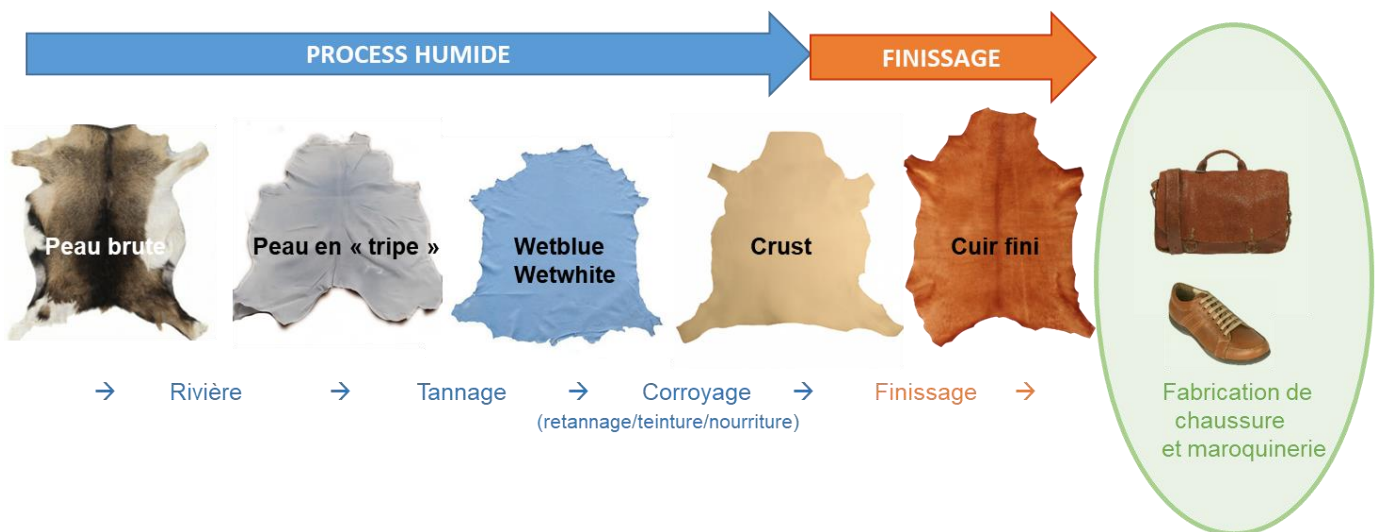


Figure 1 : Résumé du procédé de fabrication du cuir

I.1. La peau brute

La matière première de base est la peau. Les peaux de mammifères sont principalement utilisées. D'autres peaux de divers animaux sont employées en quantités beaucoup plus faibles : reptiles, poissons, oiseaux. Au cours de ce projet, uniquement les peaux issues de la boucherie seront considérées, source principale d'approvisionnement des tanneries, et en particulier la peau de bovin.

Au sein des abattoirs, les animaux sont dépouillés, ainsi on sépare la peau de la carcasse. On nomme la peau obtenue « peau fraîche ». Elle se compose d'une face avec la fourrure ou les poils, « côté poils » et d'une surface appelée « côté chair » comportant les résidus de chair, graisse et de nombreux vaisseaux sanguins. La peau fraîche est constituée d'environ 75 % d'eau et est putrescible. Il existe essentiellement 3 modes de conservation : salage ou saumurage, séchage, salage et séchage combinés. Certaines tanneries, grâce à une gestion très contrôlée de leurs approvisionnements et un circuit court avec les abattoirs, traitent directement les peaux fraîches sans salage.

La structure de la peau peut varier légèrement suivant l'espèce animale mais, d'une façon générale, on trouve toujours sensiblement la même structure. La peau peut se décomposer en trois principales couches qui sont, en allant de la surface externe vers l'intérieur : l'épiderme, le derme, l'hypoderme ou tissu sous-cutané (cf. figure 2).

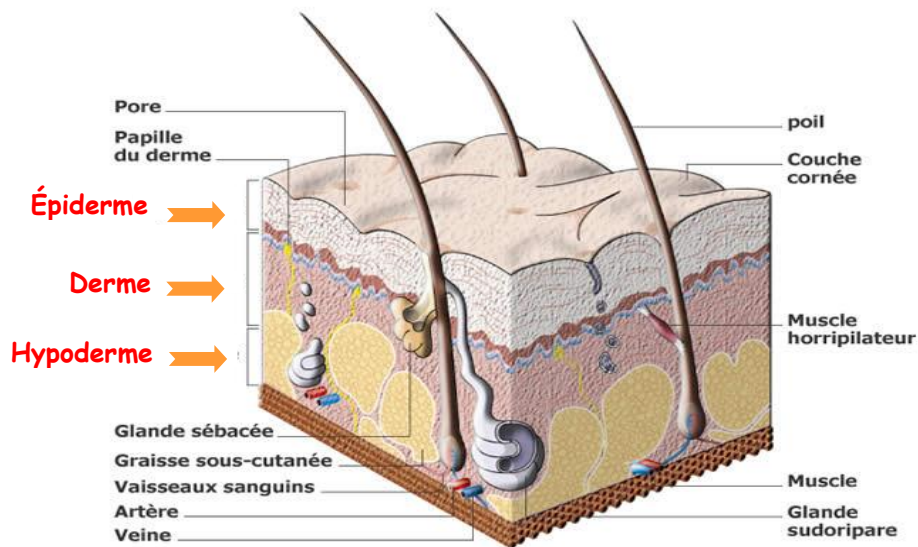


Figure 2 : Structure de la peau d'un mammifère (<http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosch>)

La plus grande partie de la peau est constituée par le derme qui seul sera transformé en cuir. Les deux autres parties seront éliminées.

Des différences chimiques importantes sont à noter entre les constituants de l'épiderme et des poils, d'une part, ceux du derme, d'autre part. L'épiderme et les poils sont constitués de kératines, le derme et le tissu sous-cutané sont constitués de collagène.

Kératines et collagène vont se différencier par des propriétés différentes et permettront, au cours de la fabrication du cuir, de séparer facilement l'épiderme du derme. Les kératines constituant l'épiderme et les poils sont très sensibles aux produits alcalins et réducteurs en milieu alcalin (chaux, soude, sulfure de sodium) et vont donc facilement se dissoudre. Le collagène, constituant du derme, n'est que très faiblement dégradé par ces produits. Ainsi, on utilisera des solutions alcalines pour éliminer l'épiderme et les poils tout en gardant le derme presque intact.

I.2. La rivière

Etape préalable au tannage, elle comprend une suite d'opérations destinées à éliminer les parties de la peau non utilisées dans la transformation en cuir : épiderme et poils sur une face, et tissu sous-cutané sur l'autre. Seul le derme constituera le cuir. Cette étape consomme beaucoup d'eau, c'est pourquoi, historiquement les tanneries se plaçaient près de points d'eau naturels où étaient immergées les peaux, d'où le nom de « rivière ».

Comme pour l'ensemble du process humide, ces opérations seront aujourd'hui principalement réalisées au sein de « foulons » (tonneau hermétique en bois, inox ou matière synthétique, assurant une rotation, cf. figure 3).



Figure 3 : Installation de foulons industriels en polypropylène. (<http://www.italprogetti.it>)

Le processus de rivière se décompose en sous-processus qui sont : Trempe – Epilage/pelanage – Echarnage – Déchaulage/confitage – Dégraissage.

I.2.1 Trempe ou reverdissage

C'est le premier traitement effectué en tannerie. Il a pour but de faire reprendre à la peau l'eau qu'elle a perdu lors des opérations de conservation ainsi que d'éliminer les impuretés, souillures, etc .

I.2.2 Epilage et pelanage :

L'épilage a pour but d'éliminer l'épiderme et les poils. Le pelanage est une action chimique de type hydrolyse sur le derme provoquant une légère dégradation des fibres qui permettra d'augmenter la réactivité du collagène avec les matières tannantes. Les peaux sont traitées par des solutions alcalines appelées «pelains ». L'action du pelain dépend de sa composition et de la durée du traitement. On utilise généralement des pelains chauds - sulfure de sodium. Des alternatives aux solutions alcalines existent, on parle de traitement par « immunisation ». Dans ce cas, le poil n'est pas dissout mais est « relâché » dans le bain puis récupéré. Il s'agit de traitements enzymatiques.

I.2.3 Echarnage :

Cette opération mécanique élimine le tissu sous-cutané. On utilise une machine appelée « écharneuse ». Le tissu sous-cutané est « râclé » et ainsi coupé en lambeaux par un cylindre à lames. Ce déchet est nommé « les carnasses ».

I.2.4 Déchaulage-confitage :

Bien qu'à ce stade, il ne reste que le derme, il est gonflé par les solutions alcalines utilisées précédemment et contient une grande quantité d'eau et d'alcalins combinés. On traite ainsi la peau soit par des acides faibles (acétique, lactique, butyrique), soit par des sulfates ou chlorures d'ammonium. Le déchaulage se termine par un rinçage qui élimine les sels solubles formés. Il est possible d'accompagner le déchaulage par un « confitage ». Cette opération est pratiquée sur certaines catégories d'animaux comme les veaux, les moutons ou les chèvres. Elle a pour but de dégrader les fibres élastiques par action

enzymatique de manière à augmenter la souplesse du cuir. Cela joue aussi sur la dégradation des résidus épidermiques assurant une fleur plus propre et plus lisse.

I.2.5 Dégraissage :

Le dégraissage consiste à éliminer les matières grasses naturelles de la peau qui peuvent gêner la fixation des agents chimiques et/ou provoquer des défauts sur le cuir par la suite. Il se situe en général après le confit, par l'emploi de dégraissants éthoxylés. Pour certaines peaux, il sera complété (cas des exotiques) ou remplacé (cas des peaux lainées) par un procédé solvant de nettoyage à sec sur peaux prêtannées.

A la fin du travail de rivière, il ne reste que le derme purifié de la peau initiale. Ce matériau s'appelle « la peau en tripe ». C'est une substance blanche, visqueuse, très putrescible.

I.2.6 Picklage :

Cependant, dans la plupart des cas on pratique un traitement supplémentaire, qui n'est pas une opération du travail de rivière à proprement parlé, ni une opération de tannage. C'est le picklage. La peau en tripe est traitée avec une solution d'acide fort en présence de sel, généralement de l'acide sulfurique et du chlorure de sodium. Le picklage permet de rendre la peau compatible avec la zone de stabilité des tanins en la plaçant en milieu très acide (pH 2.2 à 3.0 suivant le type de tannage). Pour éviter le gonflement et la dégradation de la peau, on ajoute du sel dans le bain de picklage. Le picklage permet également la conservation des peaux, contrairement à l'état en tripe.

I.3. Le tannage

Le tannage est un procédé chimique consistant à transformer la peau putrescible en cuir imputrescible en stabilisant le collagène. Cette réticulation du collagène permet au cuir de résister aux micro-organismes. Pour qu'un produit puisse tanner, il faut qu'il y ait au moins deux sites réactifs sur le collagène. Le produit chimique tannant doit être de taille assez grande pour lier deux molécules de collagène.

Les agents tannants utilisés lors de l'étape de tannage sont nombreux et divers. Chaque type de tannage apporte au cuir des caractéristiques et des propriétés qui lui sont spécifiques. La Norme Européenne EN 15987, adoptée par le Comité Européen de Normalisation en 2015, spécifie les termes et définitions clés utilisées dans le commerce du cuir. Cette norme permet de distinguer et de classer les différents types de tannage (2) comme représenté sur la figure 4:

- Les cuirs tannés au chrome : ce type de tannage concerne « les peaux transformées en cuir, soit par traitement aux sels de chrome uniquement, soit par traitement aux sels de chrome avec une petite quantité d'un autre agent de tannage, utilisé uniquement pour faciliter le processus de tannage, cet ajout limité n'altérant pas les caractéristiques fondamentales du tannage au chrome du cuir » ;
- Les cuirs sans Chrome : ce type de tannage s'adresse aux « peaux transformées en cuir par un agent de tannage sans sel de chrome, la teneur totale en chrome dans le cuir étant inférieure ou égale à 0,1 % (masse de chrome/masse sèche totale du cuir) » ;
- Les cuirs sans métal : ce sont les « peaux transformées en cuir dans lequel la teneur totale en métaux tannants (Cr, Al, Ti, Zr, Fe), est inférieure ou égale à 0,1 % (masse de tous les métaux rapportée à la masse sèche totale du cuir) » ;
- Les cuirs organiques : ce sont les « peaux transformées en cuir par des agents de tannage organique, naturel ou de synthèse, la teneur totale en métaux tannant (Cr, Al, Ti, Zr, Fe) étant inférieure ou égale à 0,3 % (masse de tous les métaux/masse sèche totale du cuir) » ;

- Les cuirs de tannage végétal : ce type de tannage concerne les « peaux transformées en cuir par des agents de tannage végétaux, la teneur totale en métaux tannant (Cr, Al, Ti, Zr, Fe) étant inférieure ou égale à 0,3 % (masse de tous les métaux/masse sèche totale du cuir) ».

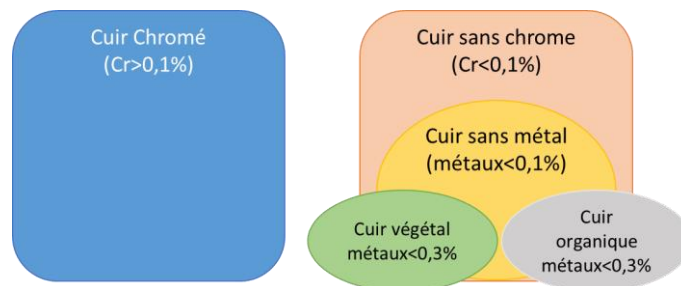


Figure 4 : Schéma représentant le classement des différents tannages suivant la norme EN 15987

Dans le cadre de cette étude, nous étudierons le tannage au chrome (très largement majoritaire sur le marché), le tannage végétal et le tannage synthétique. Nous étudierons de manière plus rapide les autres chimies et procédés proposés sur le marché.

I.3.1 Tannage au chrome

i. Chimie

Le tannage chrome est le tannage le plus fréquemment utilisé dans l'industrie du cuir. En effet, environ 80 % des cuirs sont tannés selon cette méthode. Ceux-ci sont très résistants mécaniquement et thermiquement. Ils sont souples, élastiques et résistants à l'eau et à la lumière. Après tannage, le cuir est bleu, il s'agit d'un cuir « wet-blue ».

Le tannage se fait par complexification des sels de chrome et réaction avec les groupements carboxyles du collagène pour former des liaisons de coordination (cf. figure 5).

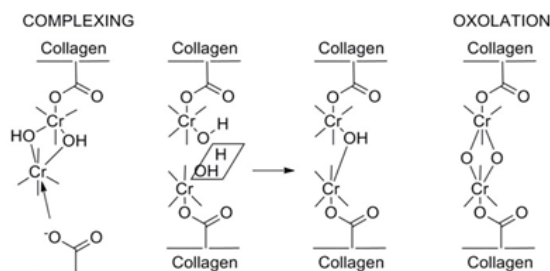
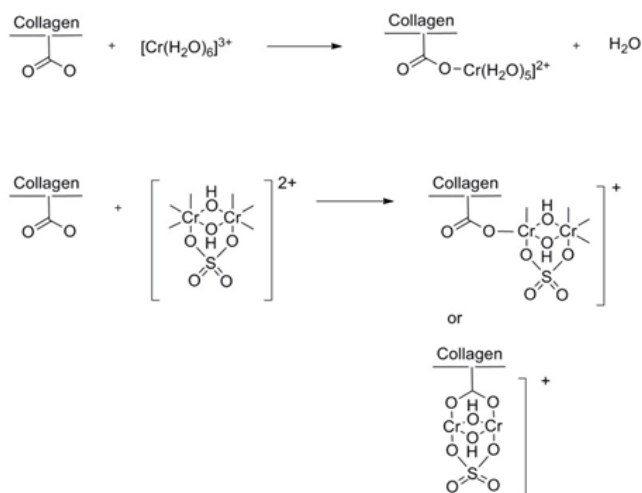


Figure 5 : Schéma des réactivités du chrome avec le collagène (1)

Le tannage chrome est réalisé à partir de sels de chrome, chrome trivalent uniquement. Si la présence de chrome sous sa forme hexavalente peut être détectée dans un cuir, c'est uniquement par l'évolution du chrome III en chrome VI. Celle-ci est favorisée ou non selon les conditions de process et de stockage.

ii. Procédé de tannage minéral au chrome

L'application industrielle du tannage au chrome est estimée entre 1893 et 1900, ce qui en fait une méthode plutôt récente. Son introduction a provoqué une véritable mutation technique de la tannerie. Jusqu'aux années 1900, la tannerie reste un métier artisanal où les opérations manuelles prévalent et les procédés sont avant tout empiriques. Le tannage au chrome l'a transformée en une véritable industrie demandant la mise en place de moyens techniques importants, ainsi qu'un encadrement et une formation scientifique élevée. Outre la révolution technologique apportée par le tannage au chrome, le cuir obtenu est lui aussi très différent et permet la fabrication d'une variété d'articles impossible à obtenir à partir du cuir tanné végétal connu jusque-là.

On traite la peau en tripe d'abord par un bain d'acide afin de diminuer le pH, opération nommée picklage puis par une solution de sulfate basique de chrome. L'étude du tannage au chrome a retenue l'attention de nombreux chimistes. Leurs travaux font ressortir la complexité des phénomènes qui se produisent dans les solutions de sels chromiques et lors du traitement de la peau en tripe par ces solutions. La connaissance plus ou moins complète de ces phénomènes a permis d'établir les conditions techniques fiables de mise en œuvre du tannage au chrome tel qu'il est pratiqué aujourd'hui (1).

Il faut commencer le tannage dans une solution peu astringente pour réaliser la pénétration du tannin et ensuite augmenter progressivement l'astringence pour obtenir une fixation homogène de la matière tannante dans toute l'épaisseur de la peau en tripe. Dans ce but, il faut considérer quatre paramètres principaux : la quantité de sulfate de chrome mis en œuvre, la concentration ou longueur du bain, la basicité et la température. La quantité de sulfate de chrome varie entre 5 et 8 % en poids des peaux soit entre 6 et 8 kg pour 100 kg de peaux en tripes.

La concentration ou longueur du bain n'a que peu d'influence sur l'astringence, contrairement à ce qui se passe pour le tannage végétal. L'expérience a montré qu'en opérant en bain concentré ou bain court, on facilite la fixation du chrome et par conséquent l'épuisement du bain. En fonction du mode opératoire et du matériel disponible, le volume total du bain peut varier de 50 à 100 litres pour 100 kg de peau en tripe.

La basicité est le paramètre le plus important quant à la variation de l'astringence du bain de tannage. Une solution de sulfate de chrome est d'autant plus astringente que sa basicité est plus élevée. Il y a de nombreuses propositions pour exprimer la basicité. Celle qui est adoptée en général est le degré Schorlemmer noté « °S » du nom de son promoteur. Pour simplifier, on peut considérer que dans un sulfate basique de chrome, une partie du chrome est liée à OH, l'autre à SO_4 . On exprime la basicité comme étant le pourcentage du chrome total lié à OH.

$$B = (\text{Cr lié à OH}) \times 100 / \text{Cr total}$$

On exprimera l'acidité de la même façon comme étant le pourcentage de chrome lié à SO_4 .

$$A = (\text{Cr lié à } SO_4) \times 100 / \text{Cr total}$$

On peut écrire $A+B = 100$.

En principe le tannage commence avec une basicité nulle et se termine à une basicité de 33,3 à 36°S.

La température favorise la fixation du chrome et contribue à un bon rendement. Il est techniquement possible de faire varier volontairement la température de bain de tannage si l'on dispose d'un équipement moderne. Toutefois, même en opérant à température ambiante, en bain court, le travail

mécanique du foulonnage provoque une élévation progressive de la température, particulièrement en fin de tannage, pour atteindre 35 à 40 °C.

Une formule type est proposée dans le tableau 1.

Opération	Produit	%	Durée rotation	Observations
Picklage				
	Eau	100		
	Sel NaCl	8	10 min	°B>6
	Acide formique	0,6	15 min	
	Acide sulfurique	0,8	4 heures	pH = 2,2-2,8
Tannage				
Vider 50 % du bain				
	Sulfate de chrome	5 à 8	4 heures mini	
	Eau 45 °C	50		
	Basifiant: Bicarbonate de sodium Ou Oxyde de magnésie	0,5 à 1	3 heures mini	pH = 3.8
	Fongicide	0,2	1 heure	
Vider/rincer				

Tableau 1 : Exemple de recette d'un picklage-tannage au chrome

A la fin du tannage, les peaux sont disposées sur des chevalets durant 4 à 5 jours, c'est le « mûrissement », durant lequel la fixation du chrome va continuer.

1.3.2 Le tannage végétal

Alors que les tannages au chrome et synthétiques sont suivis d'une étape de corroyage assurant, retannage-teinture-nourriture (cf. 4), le tannage végétal par son historique est généralement un procédé complet sans retannage autre que les tanins végétaux et avec une nourriture réalisée simultanément. De plus les cuirs tannés végétaux sont généralement non teints, gardant la couleur caractéristique des tanins.

i. Chimie du tannage végétal

Le tannage végétal est réalisé avec des produits d'origine naturelle comme les écorces, le bois, les fruits, les feuilles, les racines et les galls. Les tanins végétaux sont des macromolécules dont les masses moléculaires varient entre 500 g/mol et 3000 g/mol et possèdent un groupement phénolique. Ces végétaux sont composés d'eau, de tanins, de non-tanins ainsi que de matières insolubles. Dans ce type de tannage, on utilise rarement un seul type de tanin : on utilise un mélange pour modifier l'astringence. Plus un tanin est astringent, plus sa capacité à se fixer et à former des liaisons est importante. Néanmoins, avant de fixer les tanins, il faut qu'ils pénètrent dans la structure de la peau d'où l'importance de basses masses moléculaires, qui auront une grande facilité à pénétrer dans la peau. Ainsi le principe pénétration - fixation peut s'exprimer de la façon suivante : il faut commencer le tannage dans une solution peu astringente et à basses masses moléculaires pour favoriser la pénétration de l'agent de tannage et ensuite augmenter progressivement l'astringence pour obtenir une fixation homogène de la matière tannante dans toute l'épaisseur de la peau en tripe.

Lors du tannage, c'est le groupement phénol qui participe à celui-ci. Les groupements OH se lient par liaisons hydrogènes avec le collagène (cf. figure 6).

Le tannage végétal est long et coûteux, les cuirs obtenus sont souvent rigides, la résistance à la lumière est faible. Bien que partiellement utilisé dans l'univers du luxe, ce tannage reste très largement minoritaire sur le marché.

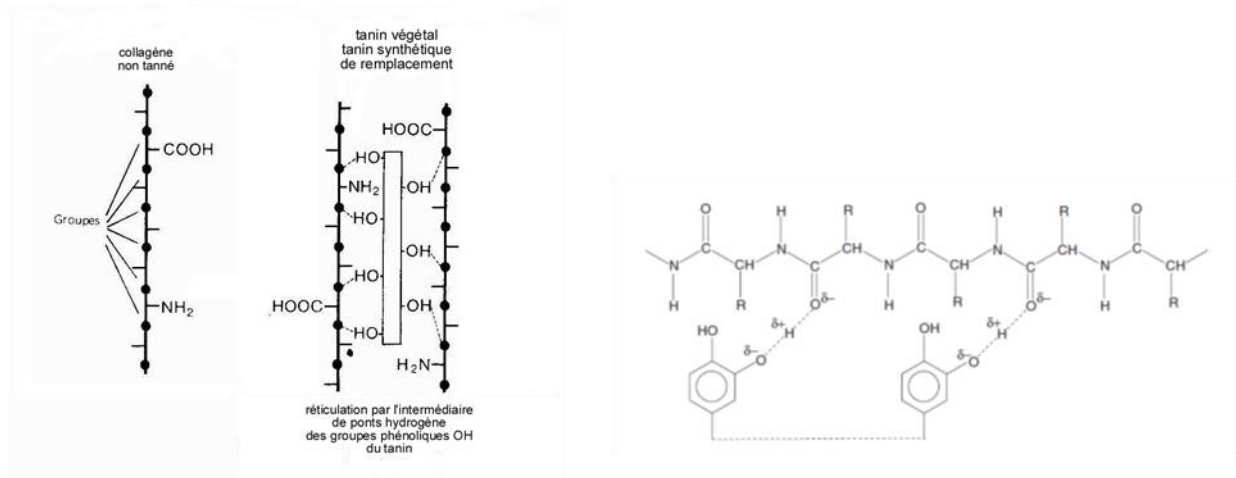


Figure 6 : Schéma de la réactivité des tanins végétaux avec le collagène (1)

ii. Procédé du tannage végétal

Comme pour tous les tannages, le but consiste en l'obtention d'un cuir complètement tanné et homogène dans toute l'épaisseur. Pour se faire, on favorise tout d'abord la pénétration en commençant le tannage avec une solution peu astringente puis en augmentant progressivement l'astringence de la solution, le tanin va être fixé.

Plusieurs facteurs vont avoir une influence sur l'astringence des solutions de tannins végétaux. Les nombreuses études faites à ce sujet et l'empirisme ont permis de retenir 4 facteurs principaux :

La concentration en tannin : l'astringence d'une solution de tannin végétal augmente avec sa concentration.

Le pH: l'astringence d'une solution de tannin végétal augmente lorsque son pH diminue. Toutefois, cela dépend de la nature du tannin mis en œuvre.

Le rapport Tannins / non Tannins (T / NT) : ce facteur peut être influent suivant la méthode utilisée. Ainsi il est possible qu'une solution ayant un rapport T/NT faible laisse pénétrer le tannin plus rapidement avec une faible fixation, elle sera alors considérée comme une solution de faible astringence.

La température : une température plus élevée lors du tannage favorise la fixation du tannin. On ne constate en général pas d'influence sur la vitesse de pénétration. Dans tous les cas, il est recommandé de ne pas dépasser 35 °C. Au-delà de cette température, le développement de micro-organismes est possible suite à l'hydrolyse et l'oxydation du tannin.

Le tannage végétal a fortement évolué aux cours du siècle dernier, essentiellement dans le but d'améliorer ses performances et de réduire le temps de travail. Ainsi on distingue plusieurs techniques dont les principales caractéristiques sont reprises dans le tableau 2, puis détaillées ultérieurement.

		Types de tannage végétal				
		Extra lent	Lent	Moyen	Rapide	Ultra rapide
Peau en entrée	Non déchaulée	✓	✓	✓		
	Déchaulée				✓	✓
	Picklée				<i>possible</i>	✓
Tanins	Ecorces	✓	✓	✓		
	Extraits		✓	✓	✓	✓
	synthétiques					✓
Moyens	basserie	✓	✓	✓	✓	
	refaisage	✓	✓	✓		
	fosses	✓	✓	✓		
	foulon				✓	✓
Temps		18-24 mois	7-9 mois	3-4 mois	30-45 jrs	24 heures

Tableau 2 : Paramètres principaux du tannage végétal

Le tannage extra lent

C'est la technique qui fut utilisée pendant des siècles par l'homme avant l'apparition des extraits tannants. Elle a pratiquement disparue aujourd'hui. Le tanin est sous sa forme naturelle broyée. La peau venant du travail de rivière est immergée dans l'eau contenant la matière tannante. Il en résulte une teneur en tannin des solutions très faible. Le tannage complet des peaux va ainsi demander beaucoup de temps. Pour de gros cuirs (bœuf, vache, taureau), il faudra compter 12 à 18 mois.

Tois étapes sont nécessaires pour le tannage extra lent :

La basserie : Les peaux ont subi auparavant un travail de rivière sans déchaulage. Les peaux vont séjourner dans des cuves durant 35 à 40 jours. Ces cuves comportent des solutions provenant des opérations ultérieures (refaisage fosses) et du lessivage des écorces (fosses à jus), on y ajoute également des écorces. Ces jus sont acides et renferment peu de tannin. Il se produit essentiellement le déchaulage et un début de tannage.

Le refaisage : Les peaux venant de la basserie sont disposées une par une à plat dans des cuves ou fosses, généralement cylindriques et enterrées dans le sol. Entre chaque peau, est disposé un peu d'écorces. Au fur et à mesure on ajoute du jus provenant du lessivage des écorces. L'ensemble de la solution comporte ainsi davantage de tanin que lors de la basserie. L'opération peut être renouvelée plusieurs fois. Globalement, la durée totale peut être estimée à 4 mois et la quantité d'écorces utilisées pour chaque refaisage est de l'ordre de 60 kg pour 100 kg de peau. A la fin de cette opération, la pénétration du tanin est effective mais il n'est pas fixé.

Les fosses : L'opération est la même que le refaisage, seule la quantité d'écorces introduites est plus importante. La solution dans laquelle baignent les cuirs est ainsi plus concentrée en tanin. L'opération dure trois mois et sera renouvelée une ou deux fois amenant la durée totale à 6 ou 9 mois. A chaque fois, on utilise 125 kg d'écorces pour 100 kg de peau. Au cours de ces opérations, le tannin se fixe. A leur sortie, après un nettoyage par brossage, les cuirs sont séchés à l'air.

Les contraintes économiques modernes rendent cette méthode de tannage caduque. Elle reste donc exceptionnelle.

Le tannage lent & moyen

Pour accélérer le tannage végétal, en restant sur le même procédé, les solutions de la basserie, des refaisages et des fosses ont été plus ou moins enrichies avec des extraits tannants (cf. figure 7).

Ainsi sont apparus le tannage lent qui nécessite encore 7 à 9 mois et le tannage moyen 3 à 4 mois. Le tannage moyen est encore présent de manière confidentielle en Europe, par exemple aux Tanneries Bastin en France.



Figure 7 : Tanneries Bastin : basserie (gauche) et fosses (droite)

Le tannage rapide

Bien que le tannage rapide dure encore environ trente jours, il représente une accélération considérable par rapport au tannage extra lent.

Dans cette méthode, les peaux sont déchaulées lors du travail de rivière (pH = 7,5). Le tannage s'effectue en deux phases : La basserie puis le foulon.

La basserie (cf. figures 8&9) : la basserie est constituée d'une succession de cuves maçonnées qui communiquent entre elles afin de permettre une circulation des solutions de l'une à l'autre. Elles renferment des solutions ou jus tannants dans lesquels on suspend la peau en tripe qui en progressant de cuve en cuve sera transformée en cuir. C'est la basserie qui assure l'essentiel du tannage par un épuisement méthodique des solutions. L'astringence doit croître de la première cuve dans laquelle entre la peau en tripe à la dernière d'où sortira le cuir.

Le tannage commencera à pH = 5 – 5,5 dans la première cuve pour finir à 3,5 - 4 dans la dernière. La progression du pH dans les diverses solutions de la basserie s'établit naturellement.

Il faut s'efforcer de maintenir un rapport T/NT relativement élevé dans les dernières cuves de la basserie pour ne pas ralentir la fixation du tannin. Pour les premières cuves, on admet que le rapport T/NT ne doit pas être inférieur à 1/3.

L'élévation de température favorise également certains phénomènes défavorables tel que l'oxydation-polymérisation du tannin. C'est pourquoi il est recommandé de maintenir vers 18 °C les quatre premières cuves et de chauffer les dernières cuves vers 30-32 °C.

Dans la cuve 1 se trouvent les cuirs les moins tannés, dans la dernière cuve les cuirs complètement tannés après avoir traversé toute la basserie.

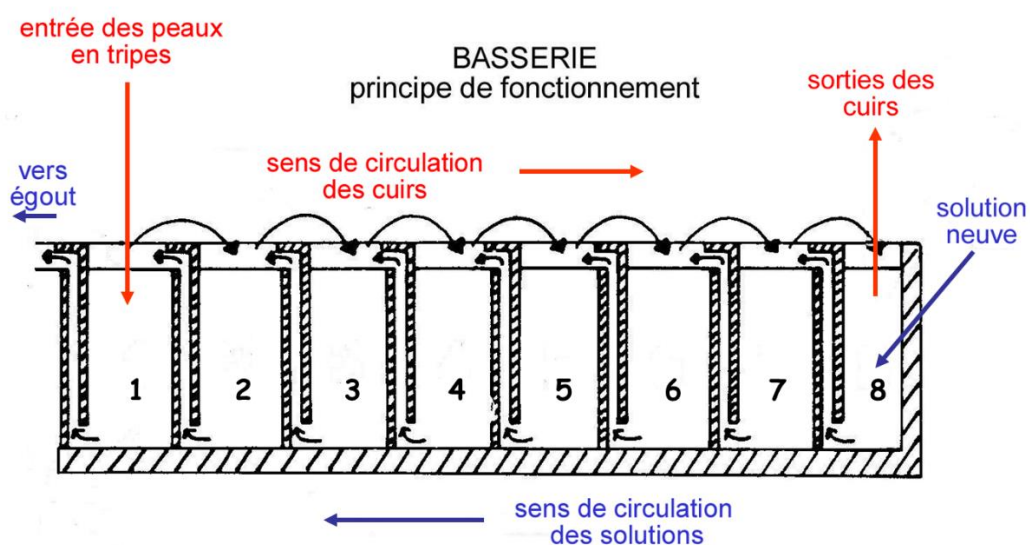


Figure 8 : Principe de fonctionnement de la basserie en tannage rapide



Figure 9 : Tannerie Masure (années 2000) : entrée des peaux en tripe (gauche) en cuve 1 et sortie des cuirs en dernière cuve (droite)

Le foulon : L'objectif du foulon est d'homogénéiser et de finaliser le tannage. Il permet également un assouplissement et un nettoyage du cuir. Une solution d'extraits de tannins (120-140 g / L de tannin) est utilisée dans ce procédé. On compte au minimum 300 litres de solution pour l'équivalent de 100 kg de peau. La durée est de 2 à 3 jours.

A la fin de l'opération, les cuirs sont dirigés vers l'opération de retannage sans séchage préalable. En effet, à ce stade, un séchage donnerait un cuir de couleur très foncée et cassant au pli.

Dans la pratique, plusieurs procédés coexistent. On trouve notamment le procédé inversé à celui décrit précédemment. Dans ce cas, les peaux sont d'abord traitées en foulon où elles subissent un léger picklage (pH = 4) et un premier tannage aux tanins végétaux, elles sont ensuite disposées en brasserie (ou même en fosses) où le tannage s'homogénéise.

Le tannage ultra rapide

Il nécessite environ 2 jours de tannage contre quelques 30 jours dans le cas du tannage rapide. Ceci est dû par l'emploi d'un prétannage au moyen d'autres matières tannantes, qui, à l'inverse des tannins végétaux, ont tendance à déshydrater et à tanner rapidement la peau dans toute son épaisseur. Dans ce contexte, on ne peut plus parler de tannage végétal pur mais de tannage mixte. Les opérations se font uniquement en foulon. Une formule type est proposée dans le tableau 3. En tannage ultra rapide, on pratique le déchaulage et le picklage de façon à amener la peau vers pH = 5.

Prétannage : il est réalisé à l'aide de tannins synthétiques. Il s'agit soit de glutaraldéhyde (cf.II.3.1), soit de tanins synthétiques auxiliaires (polyphénoliques, naphthalène...). Il n'est pas nécessaire d'obtenir une forte fixation mais de créer le chemin de pénétration pour les tannins végétaux. Les peaux prétannées sont généralement triées et stockées à ce stade (wet white).

Tannage végétal: Les lots de wet white destinés au tannage végétal sont constitués en fonction de l'article voulu (ajustement de la qualité). Le mélange d'extraits tannants s'effectue en fonction du type de cuir que l'on souhaite obtenir. Il faut 15 à 20 % de vrais tanins pour obtenir un résultat satisfaisant. De ce fait, on utilise environ 30 kg de mélange d'extraits pour 100 kg de peau en tripe. L'ajout d'huile se fait généralement en même temps que les tanins afin d'assurer une bonne lubrification. Les cuirs tannés végétaux ne sont généralement pas teints, le tannage se substitue ainsi à l'opération de corroyage.

Opération	Produit	%	Durée rotation	Observations
Peau déchaulée à pH = 6 – picklage				
	Eau	100		
	Sel NaCl	8	10 min	°B>7
	Acide formique	0,5	4 heures	pH = 4.5
Prétannage				
Vider 50 % du bain				
	Tanin auxiliaire (phénolique ou naphthaline)	10 à 15	3 heures	
	Fongicide	0,2	1 heure	
Tannage				
	Eau	100		
	Mimosa / Eau / huile	10/15/1	3 heures env.	Contrôle de °Bé : 12 à chaque ajout et diminue à 7-9 après pénétration,
	Quebracho / Eau / huile	10/15/1	3 heures env.	
	Châtaignier / Eau / huile	10/15/1	24 heures	
	Acide oxalique	0,5	1 heure	pH = 3 °B env.7
Vider/rincer				

Tableau 3 : Exemple de recette d'un picklage-tannage végétal mixte

I.3.3 Le tannage synthétique

i. Chimie du tannage synthétique

Le tannage synthétique est un tannage très utilisé afin de substituer le tannage au chrome car il permet d'apporter des caractéristiques au cuir qui sont proches de celles apportées par un tannage au chrome. Le tannage au glutaraldéhyde représente environ 15 à 20 % des tannages dans le monde (3).

Ce produit exerce une réticulation sur les fibrilles du collagène, il y a formation de liaisons covalentes entre la double liaison oxygène et les fonctions aminées du collagène (cf. figure 10).

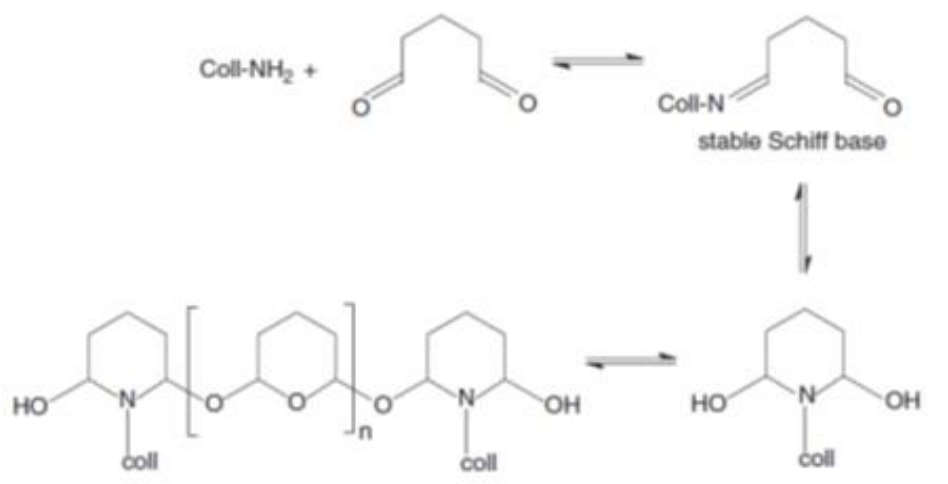


Figure 10 : Schéma de la réactivité du glutaraldéhyde avec le collagène (1)

On peut également citer le tannage à base de triazine, annoncé comme plus prometteur au niveau environnemental. Il s'agit d'un nouveau concept du tannage sans chrome apparu depuis 2010 sous le nom commercial Easywhite® et commercialisé par la société Stahl (ayant rachetée la société Clariant, dépositaire du brevet (4)). Le produit utilisé est un dérivé de la triazine, le Natrium p-[(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino] benzolsulfonate. Ce tanin est dit respectueux de l'environnement car il ne possède pas de métal, d'aldéhyde, de formaldéhyde et de phénol. (5)

Le tanin synthétique présente des groupements chlorures qui vont réagir lors du tannage avec les NH₂ du collagène (cf. figure 11).

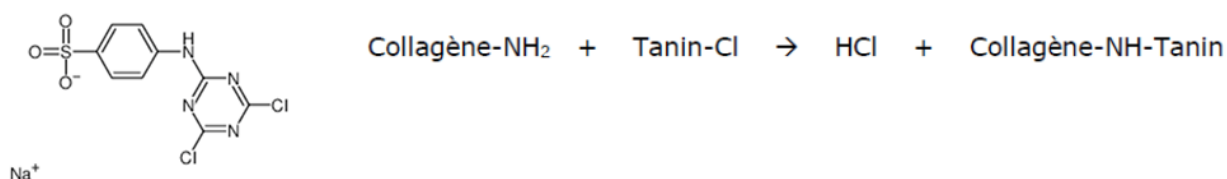


Figure 11 : Schéma de la réactivité de l'Easywhite® avec le collagène (6)

ii. Procédé de tannage au glutaraldéhyde

Le tannage synthétique le plus représenté est celui mettant en œuvre le glutaraldéhyde. Dans ce cas, le processus de tannage est proche de celui du chrome. Il s'effectue en foulon sur peaux picklées, à pH = 3. Il faut entre 2 et 4 % de glutaraldéhyde pour réaliser le tannage. Après diffusion à cœur du tanin, la réticulation « in situ » se fait par basification au bicarbonate. Il n'est pas rare d'ajouter un tanin auxiliaire comme le naphthalène ou un phénolique pour améliorer les opérations mécaniques de refente et dérayage (cf. tableau 4).

A la fin du tannage, les peaux sont disposées sur des chevalets durant 1 à 2 jours, c'est le « mûrissement », durant lequel la fixation va continuer. On obtient un cuir dit « pré-tanné » de couleur jaunâtre. Contrairement au tannage au chrome, une opération de retannage sera indispensable pour assurer au cuir des performances correctes. Ce retannage aura lieu lors des opérations de corroyage. Il met en général en œuvre des tanins synthétiques, soit à nouveau du glutaraldéhyde, soit d'autres tanins auxiliaires, de type phénoliques par exemple.

Opération	Produit	%	Durée rotation	Observations
Picklage				
	Eau	40		
	Sel NaCl	7	10 min	°B>6
	Acide sulfurique	1	4 heures	pH = 3-3,3
Tannage				
Dans le même bain				
	Glutaraldéhyde (ES 24 %)	2,5	1 heure	
	Naphtalène	2	2 heures	
	Bicarbonate de sodium	0,3	30 minutes	
	Bicarbonate de sodium	0,3	30 minutes	
	Bicarbonate de sodium	0,3	30 minutes	
	Fongicide	0,2	4 heures	pH = 3,9-4,2
Vider/rincer				

Tableau 4 : Exemple de recette d'un picklage-tannage glutaraldéhyde

iii. Procédé de tannage au dérivé de triazine

Le tannage à base d'un dérivé de triazine est commercialisé sous le nom Easywhite®. La société Sthal met en avant ses performances environnementales notamment par un procédé raccourci permettant une économie d'eau et de produits chimiques. En effet pour ce tannage, le picklage et la basification ne sont pas nécessaires (cf. figure 12).

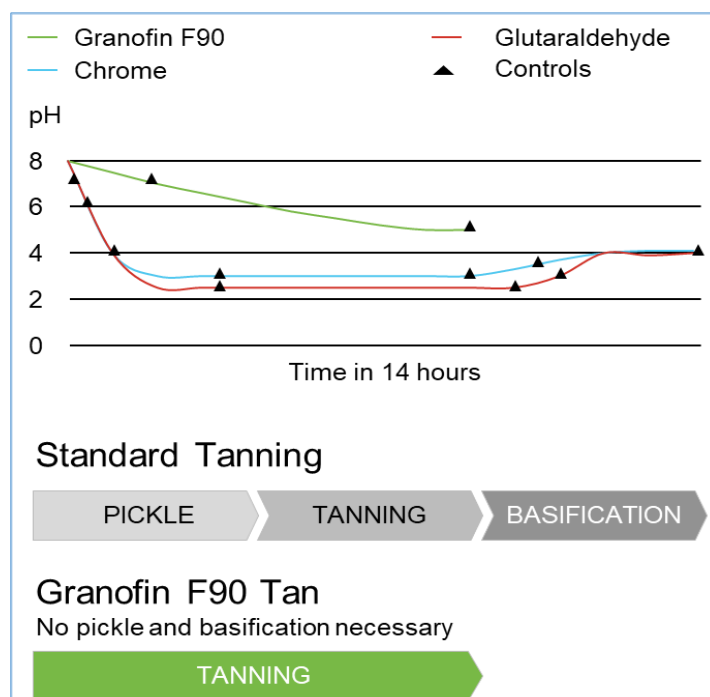


Figure 12 : Comparative Bovine Tanning Cycle (Sthal)(6)

Le tannage se réalise en foulon directement sur des peaux déchaulées à un minimum de pH = 7,5-8. Comme vu précédemment, la réaction de tannage produit de l'acide chlorhydrique, le pH va donc naturellement descendre pour se stabiliser aux alentours de 4,8. Du fait de ce pH final assez élevé, l'opération de neutralisation réalisée lors du corroyage peut également être supprimée ou limitée (7). Une formule type est proposée dans le tableau 5.

Opération	Produit	%	Durée rotation	Observations
Pas de Picklage				
Tannage				
	Eau à 30 °C	30		
	Granofin Easy F90 liq	10	2 à 3 heures	
	Eau à 45-50 °C	30	2 à 3 heures	Maintien T°C foulon mini 40 °C
	Fongicide	0.2	7 heures mini	pH = 4.8
Vider/rincer				

Tableau 5 : Exemple de recette d'un tannage Easywhite®

Le cuir obtenu est d'un blanc assez pur. Aucun mûrissement n'est nécessaire. Comme pour le tannage au glutaraldéhyde, un retannage sera indispensable pour assurer les performances du cuir fini.

1.3.4 Autres chimies & procédés de tannage

i. Les dérivés de zéolithes

Deux principales maisons de produits chimiques proposent sur le marché des tanins de type « zéolithes », il s'agit de la gamme TanforT® de Kemira (commercialisée en 2012 (8)) et la gamme Synthan ZLR 100® de Smith&Zoon (commercialisé en 2017).

Alumino-silicate hydraté, la zéolithe, est formée de structures cristallines dans lesquelles quatre atomes d'oxygène enferment un atome de silicium ou d'aluminium. On connaît 48 zéolithes naturelles mais les chimistes ont créé près de 200 formes de synthèses. Pour le tannage du cuir, on privilégiera un ratio Si et Al le plus proche de 1.

La chimie du tannage est proche de celle du chrome. La zéolithe réagit avec les fonctions carboxyliques du collagène, le cuir obtenu est cationique, favorisant les opérations ultérieures de retannage/teinture/nourriture.

Le système proposé par exemple par Kemira est en deux composants, le TanforT-A® et le TanforT-B®. Le composé A est l'agent tannant à base d'une association aluminium/silicate à pH = 3,5. Il est soluble et stable à pH bas. Lorsqu'on augmente le pH, il forme des agrégats colloïdaux, forme sous laquelle il va créer des liaisons avec le collagène, le tannage est donc possible. Le composé B est un agent auto-basifiant (cf. tableau 6).

Les performances mécaniques sont proches de celles du tannage synthétique et inférieures à celles du tannage au chrome. Le cuir obtenu est blanc et, selon quelques études, permettrait d'obtenir des couleurs plus saturées et plus vives que sur chrome tout en ayant une bonne tenue.

D'un point de vue environnemental, le cuir résultant de ce tannage ne contient ni aldéhyde, ni chrome mais n'est pas « métal free » puisqu'il contient une part minéral résiduel (aluminium). Au niveau des eaux usées, il réduit de 60 % les DCO (Demande Chimique en Oxygène) par rapport au chrome et de 88 % par rapport à un tannage synthétique (glutaraldéhyde). Les solides en suspension sont également réduits de 61 % par rapport au chrome. (9)

De plus en 2018, le Synthan ZLR 100®, a été certifié par l'institut allemand EPEA (sur le critère « Material Health category in the Cradle to Cradle Certified™ ») avec la mention « platinum », mettant en avant son caractère performant d'un point de vue écologique.

Opération	Produit	%	Durée rotation	Observations
Picklage				
	Eau	100		
	Sel NaCl	8	10 min	°B>6
	Acide sulfurique	1	4 heures	pH = 3,3
Tannage				
Vider 50 % du bain (ajuster sel pour °B=7 et pH=3.3)				
	TanforT-A	4	3 heures	
	TanforT-B	2	2 heures	
	TanforT-B	2	2 heures	
	Fongicide	0,2	24 heures	pH = 4,4
Vider/rincer				

Tableau 6 : Exemple de recette d'un picklage-tannage à la zéolithe, exemple du TanforT[®](10)

ii. Les Iridoïdes

Le seul produit commercialisé à ce jour pour le tannage du cuir est l'oleuropéine, composé phytochimique présent dans les feuilles d'olivier (11), dans l'olive crue et dans l'huile d'olive, ainsi que dans l'huile d'argane et dans les feuilles de troène. L'oleuropéine est un glycoside séco-iridoïde, il contient une molécule de glucose qui peut être « ouverte » par une enzyme, la β -glucosidase, pour donner un aglycone.

La dégradation enzymatique et l'oxydation de l'oleuropéine produit un composé aldéhyde α , β -insaturé similaire dans sa structure au glutaraldéhyde. Comme illustré sur la figure 13, les liaisons avec le collagène (fonctions aminées) sont donc de nature covalente contrairement aux tanins végétaux classiques (liaison H avec les phénoliques).(12)

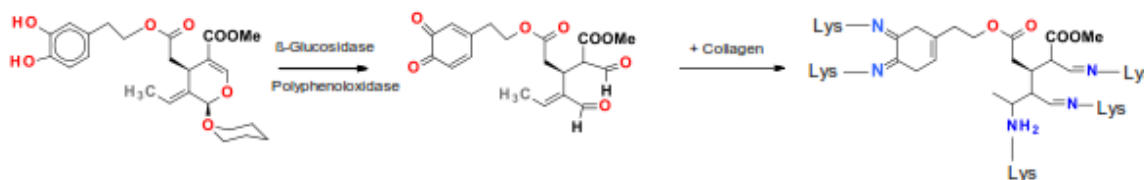


Figure 13 : Proposition de réaction entre l'Oleuropéine et le collagène (Réaction de Michael)(1)

La société Wet-Green GmbH a mis au point un agent de tannage sur la base de ce procédé. Plusieurs tanneries l'utilisent de manière industrielle.(13) L'oleuropéine est dans ce cas issue des feuilles d'olivier, plus précisément de déchets liés à la culture de l'olive. Dans ce cadre, l'extrait tannant Wet-Green[®] a obtenu en 2015 la certification de l'EPEA avec la mention « gold » (catégorie « cradle to cradle ») et la mention « platinum » dans la catégorie « Material Health » pour son innocuité pour l'homme.

La quantité d'extrait mise en œuvre va de 5 à 10 % du poids de peau. Le cuir obtenu est vert pâle, ses performances mécaniques sont proches, voire supérieures à celles obtenues par tannage synthétique.

La société Dermochimica spa commercialise un produit proche, l'Hydroil[®], issu du recyclage des eaux usées de la production d'huile d'olive. Dans ce cas la dégradation de l'oleuropéine est obtenue par voie chimique plutôt qu'enzymatique.

L'oleuropéine issue du troène commun (*Ligustrum Vulgare*) est également à l'étude, cette plante étant très répandue en Europe, notamment pour les haies, et donc facilement accessible.(14)

D'autres iridoïdes possédant des propriétés similaires, sont à l'étude pour le tannage du cuir comme par exemple la génipine, extraite du Gardénia majestueux (*Gardenia jasminoides Ellis*).⁽¹⁵⁾

iii. Les « nouveaux » tanins végétaux et leurs dérivés

Un certain nombre de tanins végétaux ont fait leur apparition ces dernières années. Leur mode d'action reste le même que celui vu précédemment : il s'agit de groupements phénoliques. Bien que bénéficiant d'un effet marketing orienté sur les produits biosourcés, ils ne présentent pas d'avantages prouvés par rapport à d'autres tannins plus classiques si ce n'est parfois leur contenu en vrai tanin. Ainsi on retrouvera par exemple le cuir tanné à partir de racine de rhubarbe (Deepmello Leather).

De nombreuses recherches se portent également sur l'association de tanins végétaux à des composés synthétiques.⁽¹⁶⁾ Pour exemple, la société SilvaTeam spa, spécialiste en extraits et tannins végétaux, développe des combinaisons de tanins prêts à l'emploi ainsi que des produits hybrides végétaux-synthétiques. Elle a travaillé notamment sur la possibilité de greffage de tanins végétaux sur des bases acryliques. Elle commercialise également un tannage à base de l'EcoTan PAP[®] (combinaison d'extraits de noix de galle et de tara) associé à un ester gras cationique (KEUSOL SP EQ[®]) permettant d'obtenir un cuir souple avec de bonnes propriétés mécaniques et tinctoriales.⁽¹⁷⁾

iv. Les isocyanates

Une réaction avec les di-isocyanates peut permettre la réticulation du collagène (cf. figure 14). Toutefois, cette réaction est assez complexe puisqu'elle peut être parasitée par le milieu aqueux dans lequel on opère.

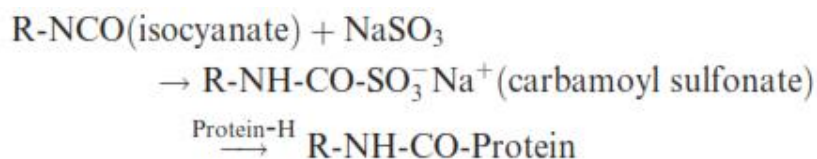


Figure 14 : Réaction simplifiée entre l'isocyanate et le collagène

Le seul produit commercialisé (2011) pour le tannage du cuir est le X-Tan de Lanxess (18), peu employé industriellement. Il permet l'obtention d'un cuir « metal free » et sans aldéhyde. Il s'appuie sur la chimie des isocyanates bloqués, la molécule mise en œuvre est le polycarbamoylsulfonate (PCMS) (19). Le tannage ne nécessite pas de picklage préliminaire. La toxicité du produit (Reprotoxique CAT 1B) nécessite des précautions d'utilisation par les opérateurs. (20)

v. Les THPS

Récemment, le tetrakis(hydroxyméthyl)phosphonium sulfate (THPS) a été commercialisé comme agent de tannage (Brevet de Rodhia repris par Solvay, Tolcite[®] Ps75) (21,22). Il était précédemment utilisé comme biocide. Bien que son efficacité de tannage ait été prouvée, le mécanisme de réaction n'est pas entièrement élucidé, la figure 15 présente une hypothèse de réaction avec le collagène.

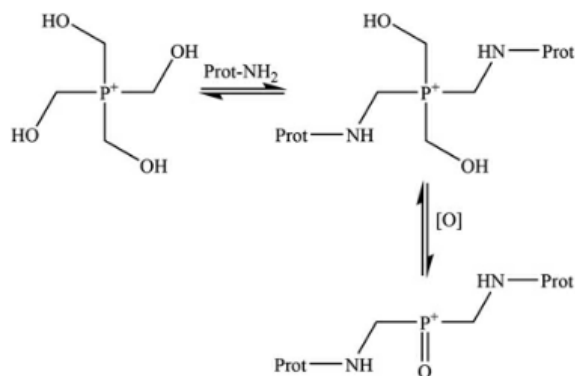


Figure 15 : Hypothèse de réaction entre le THPS et le collagène (1)

Le tannage se fait sur peau picklée (pH = 2,8-3). Entre 1 et 5 % de THPS sont suffisants pour obtenir un cuir avec de très bonnes caractéristiques. Le process reste proche du tannage au chrome.

Les principaux avantages de ce tannage sont : un tannage « metal-free », une facilité de recyclage des cuirs, un process facile, une biodégradabilité accrue (par rapport au chrome), une absence de bioaccumulation de l'agent tannant. (23–25). Les principaux problèmes de ce mode de tannage sont d'une part la forte toxicité du produit pour l'utilisateur (Reprotoxique CAT 2) et le risque de relargage de formaldéhyde si le pH dépasse 9 (26). En pratique, le cuir n'est jamais monté à de tel pH, toutefois les normes utilisées pour la mesure du formaldéhyde dans le cuir fini imposent de monter au-delà de 9, il est donc courant d'obtenir un test au formaldéhyde non-conforme (supérieur à la concentration autorisée, en Europe 75 ppm à ce jour mais en cours de révision pour une descente à 30 ppm) sur ce type de cuir.

vi. L'Oxatan

Cette solution éco-innovante est le résultat du projet intitulé « cuir tanné avec oxazolidine respectueux de l'environnement » cofinancé par la Commission européenne dans le cadre du programme VIE-environnement. Cette solution a été conçue par une équipe coordonnée par INESCOP en partenariat avec l'entreprise italienne (CGS) et FundaciónComunidadValenciana – RegiónEuropea (FCVRE).(27)

Le tannage à l'oxazolidine, tanin synthétique, est connu depuis plusieurs dizaines d'années. Toutefois, c'est l'utilisation de la forme bicyclique (CAS n° 7747-35-5) et son association avec des tanins végétaux et des séquestrants qui en font un procédé performant. En effet, les tanins végétaux en association avec l'oxazolidine permettent des liaisons covalentes avec le collagène (cf. figure 16). En revanche, la peau nécessite toujours un picklage préalable. De plus, le process engendre la formation de formaldéhyde (lorsqu'on abaisse le pH, formol & éthanolamine sont générés) et nécessite donc l'ajout de rinçages avec des séquestrants dans le but d'obtenir un cuir conforme à la législation européenne.

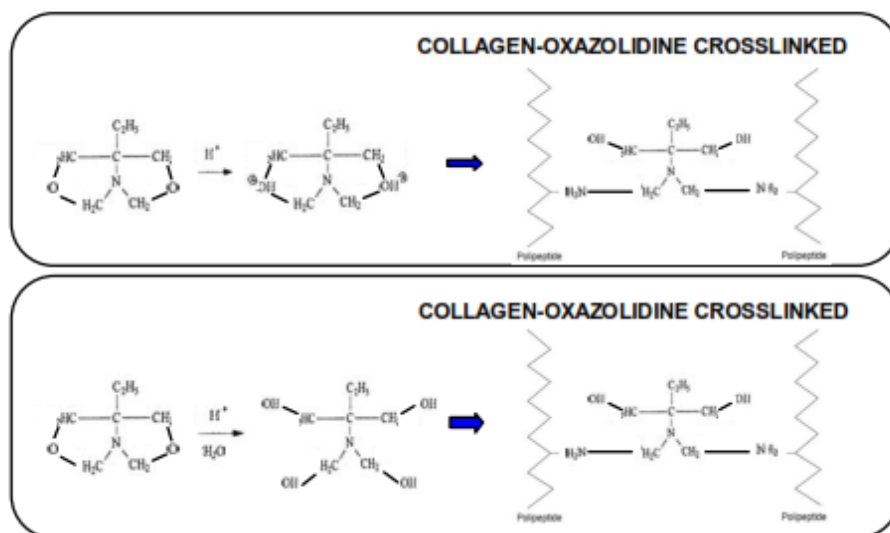


Figure 16 : Mécanismes de réaction de l'oxazolidine et le collagène

Le cuir obtenu est assez spongieux mais les tanins végétaux associés lui apportent de la fermeté et un aspect assez coloré.

1.3.5 Comparaison des procédés de tannage : méthodes normées et limites

La comparaison des procédés de tannage repose aujourd'hui sur plusieurs méthodes de caractérisation physique normalisées, au premier rang desquelles figure la température de rétraction (T_r), déterminée selon la norme NF EN ISO 3380 (28). Ce test mesure la stabilité du collagène dans l'eau chaude, en indiquant la température à laquelle le cuir commence à se rétracter sous l'effet de la chaleur. Il constitue un critère reconnu pour valider l'efficacité du tannage. Le principe du test ainsi que les principales valeurs obtenues pour différents types de tannage sont présentés en annexe I. À cette mesure peuvent parfois s'ajouter d'autres essais, également normés, tels que la résistance à la traction, ou à la déchirure pour comparer différents types de tannage. Cependant, ces méthodes, bien qu'encadrées par des normes internationales et techniquement rigoureuses, présentent des limites lorsqu'il s'agit d'évaluer la performance globale du cuir. Elles fournissent des informations ponctuelles sur les propriétés initiales du matériau, mais ne permettent pas de prédire son comportement à long terme dans des conditions d'utilisation réelles. À ce jour, aucune corrélation directe n'a pu être établie entre la température de rétraction initiale et la durabilité effective d'un cuir utilisé, par exemple, en maroquinerie. Ainsi, pour établir des comparaisons pertinentes entre procédés de tannage, il est nécessaire d'aller au-delà de ces approches normatives et de construire une évaluation intégrée de la durabilité fonctionnelle du cuir. C'est dans cette optique que s'inscrit la deuxième partie de ce travail, qui propose une étude expérimentale fondée sur des protocoles de vieillissement artificiel contrôlé, appliqués à des cuirs issus de différents procédés de tannage.

Pour conclure, certaines alternatives au tannage au chrome existent déjà, et d'autres sont encore en développement. De nouvelles chimies sont régulièrement proposées sur le marché. Si certaines de ces alternatives bénéficient d'un recul suffisant, d'autres restent à évaluer de manière approfondie. Aucune, à ce jour, n'a pu atteindre les mêmes performances mécaniques ni la même polyvalence que les cuirs tannés au chrome. Un équilibre reste donc à rechercher entre les performances techniques attendues, les préoccupations liées à la toxicité, et les enjeux environnementaux, afin de guider les choix technologiques vers des solutions véritablement optimisées.

I.4. Le corroyage

Le cuir obtenu après tannage ne possède pas toutes les propriétés pour pouvoir être utilisé. Le corroyage puis le finissage vont permettre d'apporter les caractéristiques nécessaires pour obtenir un cuir fini. Il est important de connaître et de maîtriser les étapes étudiées précédemment pour adapter les opérations/chimies nécessaires. Le corroyage se compose d'opérations mécaniques et chimiques présentées dans le tableau 7.

Essorage		Permet de diminuer le pourcentage en eau de la peau à $\approx 50\%$
Refendage		Sépare la peau en deux parties : une partie cuir = côté fleur et une partie croûte
Derayage		Egalise l'épaisseur du cuir ou de la croûte
Opérations en foulon	Neutralisation	Neutralise l'acidité libérée lors du tannage
	Retannage	Homogénéise les caractéristiques des cuirs. Cette étape modifie le prêtant, la finesse de fleur, la fermeté On retrouve tous les types de tanins minéraux, synthétiques ou végétaux
	Teinture	Pénétration et fixation chimique des colorants pour apporter la coloration à cœur
	Nourriture	Améliore la souplesse du cuir en faisant absorber au cuir des quantités variables de matières grasses minérales, végétales, animales ou synthétiques
Étirage/Essorage		Élimine les plis et apporte une surface plane au cuir, réduit la quantité d'eau.
Séchage		Plusieurs méthodes existent: suspendue, sous-vide, étiré sur cadre...
Palissonnage		Martelage mécanique du cuir pour améliorer sa planéité et ajuster sa souplesse.

Tableau 7 : Principales opérations du corroyage

Il est à noter que les opérations chimiques « neutralisation-retannage-teinture-nourriture » sont très diversifiées et de grandes différences sont notables même au sein d'une même tannerie. Leur ordre peut également varier. Ceci sera fonction :

- De l'article fini recherché
- Du tannage réalisé précédemment
- De la nature de la peau (bovins, ovins, ...)

De même le retannage, souvent plus léger pour un tannage au chrome sera indispensable pour certains autres tannages synthétiques. Comme vu précédemment, pour le tannage végétal, le procédé diffère. Notamment en cas de tannage ultra rapide, on peut assimiler le prêtannage synthétique à l'étape de tannage et le tannage végétal qui suit à un corroyage (ajout des tanins végétaux+huiles).

I.5. Le finissage

Le finissage se réalise sur cuir sec, une fois le process humide achevé. Il consiste essentiellement en la valorisation de la surface du cuir et ses principaux objectifs sont :

- Uniformiser la surface (dont la couleur), dissimuler les défauts
- Améliorer les performances physico-mécaniques (absorption d'eau, frottements...)
- Apporter un aspect marchand (couleur, effets, brillance/matité...)

Pour se faire, le finissage s'apparente à une formulation (type peinture ou vernis) appliquée en plusieurs couches à la surface du cuir, au moyen de pistolets pneumatiques ou de cylindres (roller-coating).

Les formulations se composent principalement de liants, de pigments et d'additifs dispersés dans l'eau. La nature du liant influence le rendu et les performances du cuir fini. On utilisera des synthétiques

thermoplastiques (acryliques, polyuréthanes, butadiènes), des cellulosiques ou des dérivés protéiniques (caséine, albumine).

Le finissage s'accompagne également de diverses opérations mécaniques qui apporteront des propriétés d'aspect et/ou de souplesse supplémentaires. On peut citer par exemple l'embossage (plaquage d'un dessin à chaud sous pression) ou le foulonnage à sec (rotation des cuirs dans un foulon sans eau).

II. Les produits chimiques du tannage : provenances, transformations et toxicité

II.1. Chrome

II.1.1 Historique

L'usage du chrome par l'homme est ancien, des traces de chrome ont été découvertes sur certains objets métalliques, datant de plus de 2000 ans en Chine (carreaux d'arbalètes et des épées en bronze ont été retrouvés sans aucun signe de corrosion car le bronze avait été recouvert de chrome).

Le chrome métal n'existe pas à l'état naturel. En 1765, un géologue russe, Pallas, découvrit dans la mine de Beresov, près d'Ekaterinburg, sur le versant sibérien de l'Oural, un minerai d'une magnifique couleur rouge orange qui fut appelée crocoïte (minérale du groupe des chromates, de formule $PbCrO_4$, formant des cristaux rouge-orangé).

En 1798, Louis-Nicolas Vauquelin fut le premier à isoler le chrome métallique sous forme d'une poudre grise à partir de la crocoïte. Ses premières utilisations industrielles furent surtout lié aux colorants/pigments minéraux.

En 1843, Antoine César Becquerel suggéra, dans un traité d'électrochimie, la préparation du chrome par électrolyse d'une solution de chlorure ou de sulfate de ce métal. La même idée fut reprise et même brevetée en 1849 par Junot en France. Mais c'est Bunsen qui, en 1854, réussit enfin à préparer du chrome par électrolyse du chlorure de chrome bivalent.

Dès 1858, Knapp avait découvert que les composés basiques du chrome (comme Cr_2O_3) convenaient au tannage des peaux. Le procédé ne se répandit qu'après le brevet pris en 1884 par Schultz pour le tannage en deux bains, la réduction du bichromate étant effectuée à l'intérieur même des peaux. Le brevet de Dennis, en 1893, permit de réaliser industriellement le tannage par la méthode de Knapp qui utilise un seul bain.

II.1.2 Formes chimiques et applications

On connaît actuellement pour le chrome sept valences : 0,1,2,3,4,5 et 6.

- Chrome univalent : cette valence est très rare dans les composés du chrome. Ce produit est bleu foncé.
- Chrome bivalent : Le chrome bivalent forme des sels chromeux tels que l'oxyde CrO , base forte. Il fixe rapidement l'oxygène de l'air en fournissant des composés du chrome trivalent et c'est un réducteur très énergétique ($Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + e^-$).
- Chrome trivalent : cette forme est la plus stable et la plus courante à l'état naturel. Elle donne des composés tels que l'oxyde de chrome Cr_2O_3 (oxyde chromique), amphotère, et des sels comme le sulfate de chrome trivalent, généralement sous forme de sulfate basique, soluble dans l'eau. Ces composés peuvent être verts ou violets selon leur structure. Le chrome trivalent a une forte tendance à former des complexes.
- Chrome quadrivalent : que l'on retrouve dans le bioxyde CrO_2 .
- Chrome pentavalent : que l'on retrouve dans l'oxyde Cr_2O_5 .

• Chrome hexavalent : L'oxyde de chrome hexavalent CrO_3 , de couleur rouge, appelé également trioxyde de chrome ou anhydride chromique, est très soluble dans l'eau et ses solutions ont un caractère acide fort.

Les états d'oxydation 0, +3 et +6 sont les plus stables. (28)

Les principales applications sont répertoriées dans le tableau 8. (29)

Chromite naturelle	Briques réfractaires pour fours métallurgiques					
Chrome métal	Comme élément de:	Superalliages base nickel/cobalt: Aéronautique, nucléaire..;	Alliages base nickel/aluminium: résistances électriques		Alliage base aluminium: alliage mère aéronautique	Alliage base titane/stellite
	A l'état pur:	électrode classique ou de soudage	barrière thermique	interrupteurs sous vide	coating anticorrosion dans l'électronique	
Dérivés Cr III	Sulfate de chrome $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Tannage des peaux				
	Oxyde de chrome Cr_2O_3	Fabrication du Chrome métal	Réfractaire	Pigment peinture et plastique		
Dérivés Cr VI	Dichromate de sodium $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Constituant protection du bois	Colorant textiles	Pigments minéraux		
	Acide Chromique CrO_3	Fabrication catalyseur	Pile solaire	Pigments minéraux	Mordanceur textiles	chromage dur et décor
	Dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Constituant pour photographie	Pyrotechnie	Gravure lithographie	Colorant céramique	
	Dichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Fabrication CrO_2 pour bande magnétique		Agent oxydant pour synthèse organique		

Tableau 8 : principales applications du chrome d'après (30)

II.1.3 Extraction et transformations

Le chrome est le 21^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre, le 10^{ème} dans le manteau, et se vendait en 2015 à 10 €/kg. Il provient des minerais et plus particulièrement de l'altération des matériaux d'origine. La production de chrome métal peut se faire à partir du minerai de chromite et plus particulièrement à partir de l'oxyde chromique (Cr_2O_3) par aluminothermie, et à partir du ferrochrome et du trioxyde de chrome (CrO_3) par électrolyse. Le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) est utilisé pour la production du chrome métal en tant qu'agent d'oxydation. (30)

Il existe plusieurs types de minerai contenant du chrome mais seul la chromite est suffisamment riche pour son exploitation. La chromite, ou minerai de chrome, appartient au groupe des spinelles, espèce minérale de la famille des oxydes de formule MgAl_2O_4 . La chromite pure ou chromite de fer FeCr_2O_4 renferme 46,6 % de chrome et jusqu'à 65 % d'oxyde Cr_2O_3 .

Les gisements du minerai sont exploités d'abord à ciel ouvert puis souterrainement lors de l'avancement de l'extraction. La chromite est ensuite traitée après son extraction, par broyage, afin d'être utilisable pour le large éventail de la chimie du chrome.

PARTIE 1 - BIBLIOGRAPHIE – CUIR ET ENVIRONNEMENT

Classement	Pays	Exportations (en millions \$)	%
1	Afrique du Sud	1904,53	58
2	Turquie	378,05	12
3	Kazakhstan	201,27	6,20
4	Albanie	171,56	5,30
5	Zimbabwe	122,08	3,70
6	Pakistan	112,80	3,50
7	Iran	92,26	2,80
8	Oman	58,43	1,80
9	Inde	37,34	1,10
10	Madagascar	29,03	0,89
11	Emirats Arabes Unis	25,12	0,77
12	Allemagne	20,65	0,63
13	Brésil	15,03	0,46
14	Belgique-Luxembourg	14,45	0,44
15	Pays-Bas	13,93	0,43
16	Honk-Kong	10,81	0,33
17	Philippines	9,08	0,28
18	Russie	6,86	0,21
19	Papouasie Nouvelle Guinée	5,64	0,17
20	Chine	5,64	0,17
21	Mozambique	4,41	0,14
22	USA	3,85	0,12
23	Finlande	2,90	0,09
24	Singapour	2,44	0,08

Tableau 9 : Classement des pays en fonction de leurs exportations de minerai de chrome, 2017 (31,32)

Environ 30,4 Mt de chromite ont été produites en 2017, soit environ 8,8 Mt de chrome contenu. (33)

Les plus grands pays exportateurs et importateurs de chrome sont répertoriés dans les tableaux 9&10.

Classement	Pays	Importations (en millions \$)	%
1	Chine	2266,30	69
2	Mozambique	223,00	6,80
3	Russie	170,28	5,20
4	Suède	78,01	2,40
5	Pays-Bas	48,53	1,50
6	Turquie	47,78	1,50
7	Indonésie	44,81	1,40
8	Inde	39,72	1,20
9	USA	39,10	1,20
10	Allemagne	37,22	1,10

Tableau 10 : Classement des pays en fonction de leurs importations de minerai de chrome, 2017 (31,32)

La demande et la production mondiale est en croissance constante (cf. figure 17).

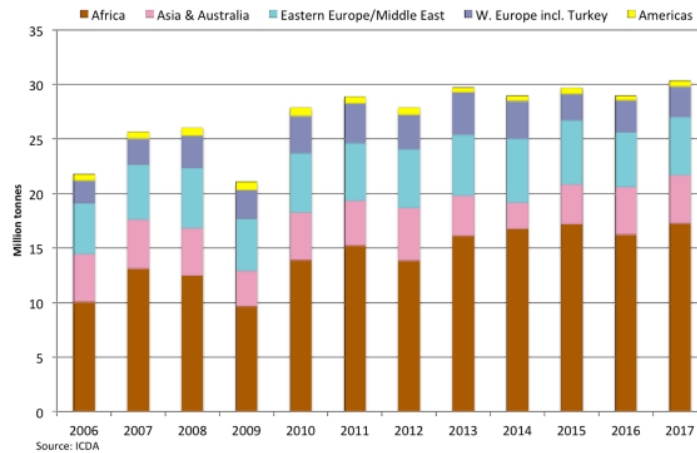


Figure 17 : Evolution de la production de chrome de 2006 à 2017 (33)

Il existe actuellement et industriellement trois procédés de fabrication du chrome métal : L'électrolyse (Cr VI) et (Cr III) et l'Aluminothermie comme l'illustre les figures 18&19. La voie aluminothermique consiste en la réduction de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) par l'aluminium à haute température, sans passer par l'état hexavalent. Elle permet d'obtenir un chrome de haute pureté, principalement destiné à la métallurgie. Les procédés électrolytiques, en revanche, impliquent l'utilisation de composés intermédiaires tels que le dichromate ou le trioxyde de chrome, issus d'une oxydation préalable du chrome III en chrome VI. Ces procédés nécessitent donc la manipulation de substances toxiques et réglementées, notamment en raison des risques liés au chrome hexavalent.

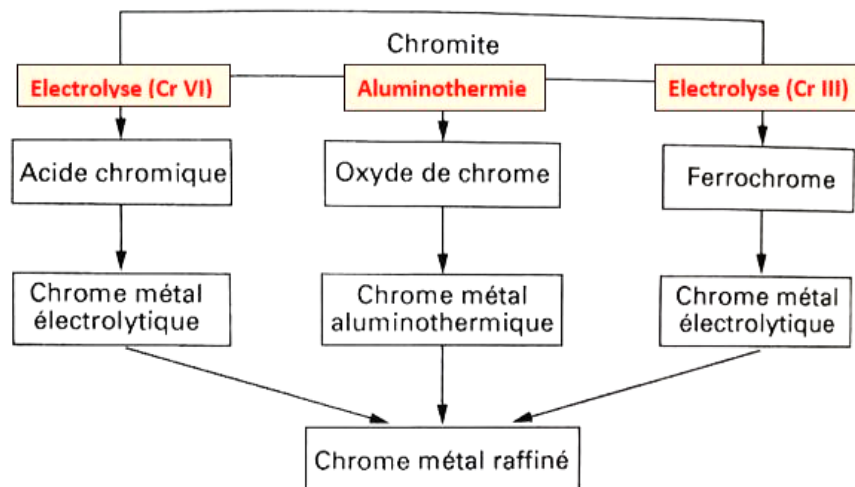


Figure 18 : Schématisation de la fabrication du chrome (29)

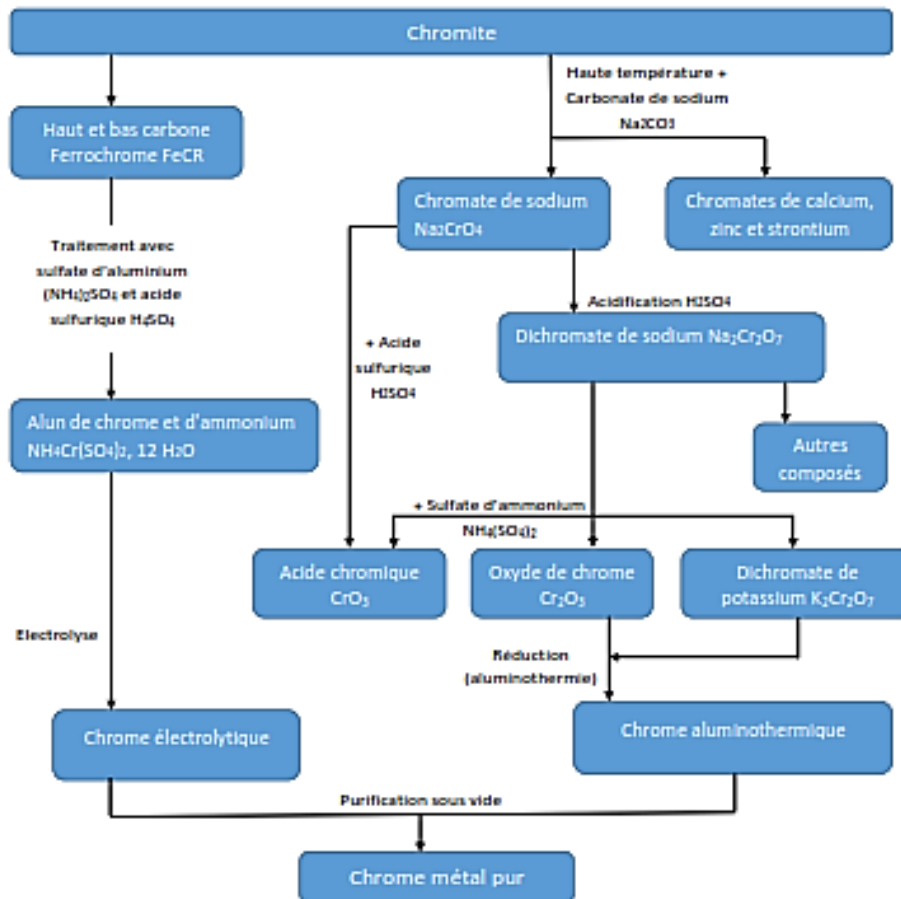
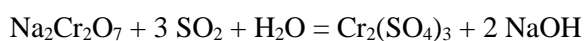


Figure 19 : Schématisation détaillée de la fabrication du chrome (29)

Le dérivé de chrome qui sert au tannage est le sulfate basique de chrome (III) : $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

Le sulfate de chrome basique est principalement produit à partir de sels de chrome par réduction avec du dioxyde de soufre (bien que d'autres méthodes existent) :



Les sels d'oxyde de chrome ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) proviennent principalement des déchets de l'oxydation du chromate avec divers composés organiques. Par exemple, l'antraquinone et la quinone sont produits à grande échelle par le traitement de l'antracène et du phénol par l'acide chromique. Un coproduit d'oxyde de chrome(III) est généré et il est facilement extrait avec l'acide sulfurique. L'évaporation de ces solutions acides permet d'obtenir un sel hydraté.

Les sels hydratés du sulfate de chrome peuvent également être produits, bien qu'impurs, par extraction de divers autres composés du chrome, mais ces voies ne sont pas économiquement viables. L'extraction de minerai de chromite avec de l'acide sulfurique en présence de chrome donne des solutions de sulfate de chrome(III) contaminées par d'autres ions métalliques. De même, la dissolution des alliages de chrome donne du sulfate de chrome avec du sulfate ferreux.

Le tableau 11 illustre les principaux flux de matières inorganiques utilisées pour le tannage du cuir, dont le sulfate de chrome représente la quasi-totalité.

Pays exportateurs	CA (USD)	Quantité (kg)	Pays importateurs	CA (USD)	Quantité (kg)
Italy	59734919	32647358	China	44727389	38831292
Germany	50455105	35842008	Brazil	17574266	14981288
India	39844936	44662687	Italy	18439937	13639380
South Africa	36557242	39364100	EU-28	13748366	12892779
France	25104627	15460518	Pakistan	11626143	11915208
Spain	14475735	8679872	Rep, of Korea	13751204	11719124
China	14046918	16387452	Thailand	15567036	11305675
Singapore	9962450	6463750	India	13186393	9272533
China Hong Kong	9281951	3444947	Argentina	8587947	7772501
USA	7327426	3240437	Turkey	9215942	7699563

Tableau 11 : Import/Export des tanins inorganiques comme agent de tannage en 2018 (32)

II.1.4 Toxicité, environnement et sécurité

Le chrome n'est pas toxique en lui-même. Le chrome III est même un composé essentiel pour l'Homme en tant que nutriment, dont la carence peut entraîner des problèmes cardiaques ou de diabète. Sans le savoir, l'homme ingère donc quotidiennement du chrome par le biais de certains aliments : céréales complètes, fromage, prune, foie de veau, brocolis, haricots verts, bière, etc... (34)

Cependant, certains dérivés du chrome sont toxiques, notamment les sels de chrome hexavalents qui sont des poisons pour les êtres vivants. Les dérivés du chrome VI pénètrent dans l'organisme, plus facilement que ceux du chrome III car plus solubles et donc plus fortement absorbés, par toutes les voies : respiratoires, digestives et percutanées. Ainsi la forme hexavalente est responsable de la quasi-totalité des risques toxicologiques.

Tous les composés du chrome VI figurent à l'annexe XIV du règlement REACH : depuis septembre 2017, l'utilisation du chrome VI est interdite en Europe, sauf si une autorisation spécifique a été accordée par les autorités européennes. Ce règlement oblige les producteurs et les importateurs de substances en quantité supérieure à une tonne à soumettre une demande d'enregistrement.

Les limites d'exposition varient suivant les pays, il faut donc se renseigner sur la législation de chaque pays. Par exemple, pour la France, on trouvera comme limite d'exposition dans l'eau ou dans l'atmosphère :

Valeur Limite Court Terme = 0,1 mg/m³ (Limite indicative exprimée en Cr)

Valeur Limite de Moyenne d'Exposition = 0,05 mg/m³ (Limite indicative exprimée en Cr)

Contrairement à une idée fausse mais répandue, le chrome VI n'est pas un agent de tannage et l'industrie de la tannerie n'en utilise pas. A la fin du tannage, le chrome III est fixé à la fibre de collagène. Cependant, il peut arriver qu'une petite quantité de chrome III reste dans le cuir, non fixé à la fibre. Ce chrome III libre pourra, dans certaines conditions très particulières, s'oxyder pour générer quelques ppm de chrome VI. Cependant celui-ci pose problème en raison de ses propriétés. En effet, le chrome VI a une réactivité très élevée. Ainsi dans le cadre d'articles de cuir, les effets délétères du chrome hexavalent se traduisent le plus souvent par des dermatites de contact. (35)

Historiquement, la dermatite allergique au chrome était principalement liée à l'exposition professionnelle au ciment, en contact avec la peau. Les premiers cas signalés datent de 1908. En 2005, la directive

européenne (2003/53/CE) interdit la commercialisation et l'utilisation de ciment contenant plus de 2mg/kg de chrome hexavalent.

Récemment, l'exposition au chrome est passée d'un problème professionnel à un problème de consommation. Le nombre de cas d'allergie dû à l'exposition du cuir a augmenté significativement (de 24,1 % de 1989-1994 à 45,5 % de 1995-2007).

Ainsi, comme pour le ciment, en 2015, 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), restreint la quantité de chrome hexavalent dans les articles en cuir en contact avec la peau à un maximum de 3mg/kg.

D'autres parts, de nombreuses études ont été réalisées dans le but d'identifier les paramètres influents pour la formation de chrome hexavalent dans le cuir au niveau du processus de tannage comme au niveau du vieillissement de l'article. Il en ressort que le pH et les produits chimiques associés lors de la fabrication du cuir, ainsi que les facteurs environnementaux (lumière, humidité, chaleur) lors de la vie de l'article, jouent un rôle important dans l'apparition de chrome VI. (35)

Les dérivés du chrome ont également un impact sur la flore. En effet, ils peuvent être toxiques pour les plantes, cette toxicité dépend de la concentration en chrome (des sels de chrome trivalent, des chromates et des bichromates) et du pH du sol. Ainsi ces dérivés sont toxiques pour la majorité des plantes lorsqu'ils sont en concentration supérieure à 100 µmol/L par kg de masse sèche. De plus, le chrome contenu dans ces sels, dans un sol neutre ou basique, sera plus accessible vis-à-vis des plantes que dans un sol acide. L'impact des dérivés du chrome sur les plantes est alors : la diminution de croissance et de développement des végétaux, en affectant négativement les processus physiologiques tels que la photosynthèse, et la modification de la capacité de germination des graines. (34)

II.2. Tanins végétaux

II.2.1 Définition

Les tanins végétaux sont des molécules végétales utilisées par les hommes depuis des millénaires pour leur capacité naturelle à précipiter les protéines. Elles possèdent donc la propriété de tanner la peau, processus permettant de rendre celle-ci imputrescible en stabilisant les molécules de collagène de la peau.

Ces tanins sont contenus dans beaucoup d'espèces de plantes et proviennent de plusieurs de leurs parties. On les trouve dans l'écorce, le bois, les feuilles, les racines ou encore les fruits. Leurs propriétés astringentes constituent un mécanisme de défense des végétaux contre leurs prédateurs. (36)

Tous ces tanins ont malgré tout certaines caractéristiques communes :

- Un poids moléculaire élevé, de 600 à 12000 g/mol ; en-dessous on n'observe visiblement pas de tannage, et à partir de 3000 g/mol la formation de polymères insolubles va gêner la réaction avec le collagène.
- Comportent toujours une partie polyphénolique, servant à la formation de liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles des polyphénols et la molécule de collagène.
- A l'exception de certains cas, tous les tanins sont amorphes et non cristallins, et forment des colloïdes dans l'eau.

On utilise aussi les tanins végétaux dans d'autres domaines que la tannerie. Ils peuvent servir pour la réalisation d'encre, de teintures ou de résines époxy. Mais ils peuvent également clarifier des vins, ou aider à l'encollage du papier ou de la soie.

II.2.2 Formes d'utilisation

Les tanins végétaux, initialement utilisés sous forme broyée sont aujourd'hui principalement commercialisés sous forme d'extrait si leur taux de tanin initial est inférieur à 45-50 %, permettant ainsi l'obtention de poudre contenant plus de 60 % de tanin. L'extraction des tannins à partir des plantes repose sur différentes méthodes, parmi lesquelles : l'extraction aqueuse classique, l'extraction Soxhlet, l'extraction par liquide sous pression, l'extraction assistée par ultrasons, l'extraction assistée par micro-ondes et l'extraction par fluide supercritique.

La méthode aqueuse classique est la plus utilisée à l'échelle industrielle. Ce procédé consiste à chauffer l'eau à des températures élevées, ce qui réduit progressivement sa polarité et sa viscosité. Cela permet d'extraire des composés organiques même s'ils sont peu solubles dans l'eau. Cependant, certaines substances sont sensibles à la chaleur et peuvent se décomposer, rendant nécessaire l'expérimentation pour déterminer la température d'extraction optimale en fonction de la structure des plantes. Enfin, l'extrait est séché et atomisé pour obtenir une poudre, car sous forme liquide, il pourrait contenir des moisissures et ne serait pas commercialisable. Cette méthode offre de bons rendements mais présente des inconvénients : temps d'extraction long, forte consommation d'énergie et d'eau. L'extraction par liquide sous pression est plus rapide mais coûteuse et nécessite des précautions en raison des risques liés aux températures et pressions élevées. Les autres méthodes demandent des investissements initiaux importants.

Les tannins peuvent être modifiés après extraction pour améliorer leur stabilité, leur fixation sur le cuir et leur résistance à la lumière. Cependant, ces transformations peuvent libérer du formaldéhyde. L'optimisation des procédés permet de limiter cette émission tout en adaptant les tannins aux besoins de la tannerie (37).

II.2.3 Classification

Les tanins végétaux peuvent être séparés en deux classes selon leurs caractéristiques et leurs structures chimiques : les tanins hydrolysables (pyrogalliques) et les tanins condensés (catéchiques). Ces deux types de tanins sont présents au sein d'espèces végétales distinctes.

i. Les tanins hydrolysables ou pyrogalliques

Ces tanins contiennent du glucose reliés à des acides galliques (Figure 20) par des liaisons ester. Ces sucres contiennent 5 groupements hydroxyles et chacun de ces groupements peut former une liaison avec un groupe carboxyle de l'acide gallique. Les acides galliques, quant à eux, se présentent sous la forme de monomères ou d'oligomères. On peut ainsi distinguer deux catégories principales de tanins hydrolysables : les ellagitanins et les gallotanins.

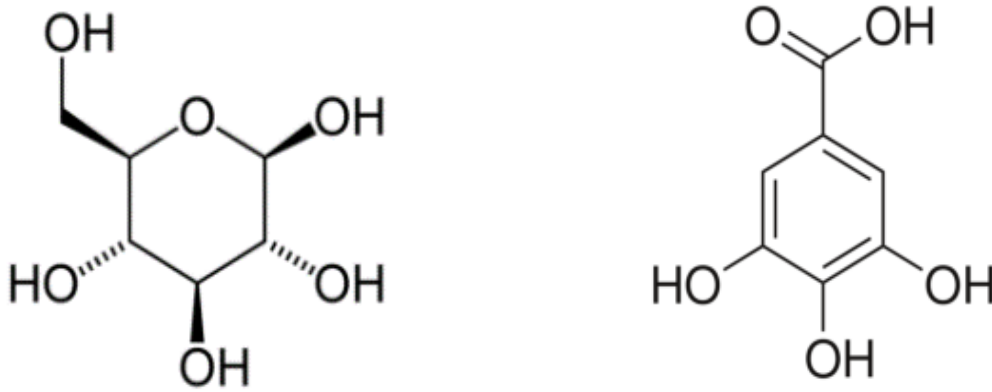


Figure 20 : Structures du glucose (à gauche) et de l'acide gallique (à droite)

Les ellagitanins

Ce sont des tanins très répandus, on pourra citer le châtaigner ou le myrobolan. Les principales caractéristiques de ce groupe sont :

- Les oligomères d'acide gallique sont sous formes de dimères ou de trimères.
- La liaison ester est plutôt faible et peut être facilement rompue par les enzymes ou les acides.
- Ce sont des solutions très acides avec un pH compris entre 2,8 et 3,6.
- On a une pénétration lente dans la peau.
- La couleur donnée au cuir varie du jaune/brun au marron foncé.




Les gallotanins

Dans ce groupe on retrouvera les tanins contenus dans le sumac ou le tara. Les principales caractéristiques de ce groupe sont :

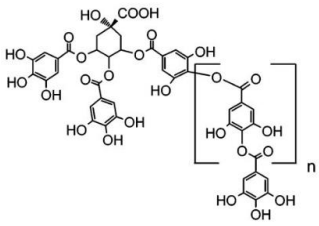
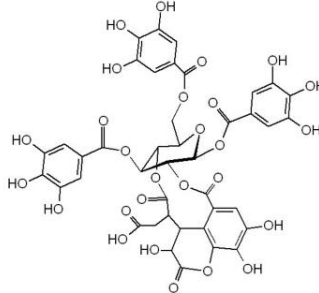
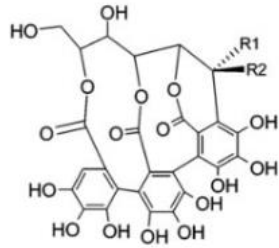
- Les oligomères de l'acide gallique ont 4 unités de répétitions et sont liés à seulement un seul groupe hydroxyle du glucose.
- La liaison ester est plutôt faible et peut être facilement rompue par les enzymes ou les acides.
- On a une solution peu acide avec un pH compris entre 3,8 et 4,2.
- On a une pénétration plus rapide dans la peau que pour les ellagitanins et plus en profondeur.
- La couleur donnée au cuir varie du blanc au beige.

Le détail des principaux tanins pyrogalliques est présenté dans le tableau 12.

PARTIE 1 - BIBLIOGRAPHIE – CUIR ET ENVIRONNEMENT

	Tara	Myrobolans	Châtaignier
Description	La tara, ou <i>Caesalpinia spinosa</i> , se présente sous la forme d'un arbrisseau pouvant mesurer entre 3 et 12 mètres pour un vieil arbre. Un arbre a une durée de vie moyenne de 100 ans. Le tanin provient de la gousse de l'arbre (fruit)	Les myrobolans sont les fruits de badamiers. Le tanin se trouve dans la chair du fruit, entouré par une peau épaisse. Quant aux graines et aux noyaux à l'intérieur, ils ne contiennent aucun tanin. La majorité des myrobolans utilisés proviennent de l'espèce <i>Terminalia chebula</i> . Cette arbre peut atteindre les 15 mètres de haut.	Dans les régions tempérées d'Europe, la végétation est principalement faite d'arbres à feuilles larges. Parmi ces arbres, on retrouve le châtaignier, appelé <i>castanea sativa</i> mill, dont le bois est l'un des seuls à servir industriellement à la production d'extraits végétaux utilisés pour le tannage. Le cycle de vie d'un châtaignier est de 1000 ans. L'arbre mesure entre 30 et 37 mètres et le diamètre de son tronc varie de 1,5 à 2 mètres.
Aspect			
Composition	Tanin: 55 % Non-tanins: 13 % Matières insolubles: 21 % Eau: 11 %	Tanin: 34 % Non-tanins: 14 % Matières insolubles: 39 % Eau: 13%	Tanin: 8,2 % Non-tanins: 1,7 % Matières insolubles: 75,6 % Eau: 14,5 %
Origine	principalement dans les zones sèches du Pérou essentiellement récolté sur des plantes sauvages par les paysans locaux en complément de revenu, mais des plantations commencent à apparaître.	L'arbre pousse essentiellement en Inde, ainsi qu'en Birmanie, en Malaisie et à Ceylan.	L'extrait de châtaignier provient essentiellement de France, d'Italie, d'Espagne et de l'ancienne Yougoslavie.
Production	Un arbre produira en moyenne 20 à 40 kilogrammes de gousses deux fois par an. Et il faut 3 à 4 ans à l'arbre pour commencer à produire des gousses. Au Pérou il existe près de 20 sociétés produisant ces produits. Les plus grandes sont Tannco, Transformadora Agricola SAC et Clariant. Actuellement Transformadora Agricola SAC est la seule compagnie qui possède ses propres plantations. La production annuelle est de 25 000 tonnes et est exportée en grande partie dans les pays ayant une production de cuir importante comme la Chine, l'Italie, le Brésil, ou l'Argentine.	Les arbres commencent à fleurir et à produire des fruits au bout de 8 à 10 ans. Après ils peuvent vivre plus de 50 ans et produire des fruits tous les ans. Les fruits collectés sont alors séchés à l'ombre pendant quelques jours et sont ensuite stockés. Ainsi on peut récolter 40 à 50 kilogrammes de fruits secs par an et par arbre.	Le bois du châtaignier contient environ 20 % de matières hydrolysables. A l'origine, l'extraction de tanin était l'activité principale et la fabrication de copeaux de bois, sous-produits, permettait la production de papier de haute qualité. Aujourd'hui, les principaux produits sont les panneaux de particules de bois (palettes) et l'extraction un sous-produit. En France et en Italie, le processus de fabrication est hautement mécanisé et efficace. Actuellement, la production mondiale annuelle d'extraits de châtaignier est de 10 000 tonnes. Nuova Rivart est une entreprise située en Italie dans plusieurs zones importantes et de grande consommation de châtaigniers. Ces zones couvrent à elles seules les besoins de l'entreprise en bois de châtaignier, qui sont égaux à 100 000 tonnes par an. L'entreprise utilise différents bois de châtaignier et le cycle de production diffère selon les espèces, allant de 10 à 100 ans. Pour ce qui est de la production d'extraits de châtaignier, le monopole est détenu par la société Silva.
Extraction	La tara contenant une grande quantité de tanin, l'extraction n'est généralement pas nécessaire ; les gousses sont premièrement séparées mécaniquement des graines. Elles sont ensuite battues, tamisées et micro-pulvérisées pour obtenir la poudre finale. Le constituant principal du tannin est l'acide gallique et peut être isolé par hydrolyse alcaline.	Tout d'abord on broie les graines séchées en ayant préalablement retiré le noyau pour obtenir une poudre qui va être trempée dans de l'eau pendant 12 heures. L'eau est ensuite portée à 90 °C pendant 30 minutes à une heure. La solution est alors filtrée pour en extraire la solution finale. On peut donc récupérer cet extrait sous forme de poudre ou bien sous forme liquide.	Tout d'abord le bois est découpé en copeaux. Dans les procédés modernes, le tanin est extrait du bois du châtaignier par lixiviation, et l'extraction a lieu en autoclaves inox. Les solutions de tanin obtenues sont traitées par nanofiltration, avec des membranes semi-perméables à une température entre 40 et 50 °C et une pression entre 25 et 30 bars. On poursuit par une opération de concentration (en autoclave à 80 °C) puis de décantation dans un échangeur thermique et en cuve afin d'éliminer les insolubles. Enfin, une dernière étape de concentration des solutions va consister à évaporer l'eau afin d'obtenir un extrait "liquide" concentré (évaporateurs à caisse verticale ou les évaporateurs Kestner). L'extrait est finalement atomisé pour obtenir une poudre.

PARTIE 1 - BIBLIOGRAPHIE – CUIR ET ENVIRONNEMENT

	Tara	Myrobolans	Châtaignier
Chimie	<p>Gallotanin du tara :</p> 	<p>L'acide chebulinic est le principal tanin :</p>  <p>Autres molécules tannantes :</p> <p>L'acide chebulic L'acide chebulagic Le corilagin</p>	<p>Exemple d'ellagitanin du châtaignier :</p>  <p>R1 = OH, R2 = H: castalin R1 = H, R2 = OH: vescalin</p>
Propriétés	<p>La poudre ne contient presque pas de substances colorées. C'est le seul tanin végétal pouvant donner du cuir résistant à la lumière, il est donc utilisé principalement dans la production de cuirs de couleur claire, doux au toucher. Il existe deux types de poudre :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Une de type "grossière" avec des grains de diamètre avoisinant les 2 millimètres obtenue en passant les gousses dans un moulin. - Et une de type "micronisée" en broyant les gousses en une poudre très fine, le pH variant entre 3 et 4. 	<p>Une solution tannante réalisée à partir de tanin de myrobolan est très acide et caractérisée par un effet lyotrope sur la peau (gonflement pendant le tannage). Les principaux sucres fermentables contenus dans ce tanin favorisent la formation d'une haute quantité d'acides organiques dans la solution tannante, ce qui permet progressivement de corriger le défaut d'acidité en même temps que le gonflement de la peau pendant le tannage. Ces mêmes quantités de sucres expliquent la faible stabilité de cet extrait de tanin. Le cuir obtenu est très souple et spongieux, avec un grain fin, et a une couleur jaune.</p>	<p>Deux types d'extraits de châtaignier sont disponibles : le châtaignier ordinaire (ou régulier), et le châtaignier adouci.</p> <p>Le châtaignier ordinaire est relativement acide et astringent (environ 3,4 - 3,7 de pH), produit une fibre ferme et est traditionnellement utilisé dans la fabrication de semelles cuir. Le châtaignier adouci est produit en augmentant le pH de l'extrait autour de 4,1 - 4,5 résultant dans une pénétration plus rapide et un cuir plus doux, plus souple.</p> <p>Le cuir obtenu est de couleur marquée marron/verte</p>
Développement durable	<p>La tara s'inscrit dans une démarche de développement durable forte. En effet, il n'y a pas besoin de tuer l'arbre pour récupérer les gousses et celui-ci en produit plusieurs fois par an. L'arbre ayant une durée de vie moyenne d'un siècle, il est très rentable malgré le fait qu'il faille attendre 3 à 4 ans avant de pouvoir commencer à récolter des gousses. Il existe peu de plantations industrielles à l'heure actuelle, ce sont souvent des boisements naturels ou des systèmes d'agroforesterie donnant lieu à peu de déforestation.</p>	<p>Le myrobolan peut être considéré comme durable et n'ayant pas trop d'impact sur l'environnement. En effet, l'extrait de tanin est obtenu grâce aux fruits et ne nécessite pas la mort de la plante. Les dépenses énergétiques de transformation sont également très faibles si on l'utilise sous forme de poudre.</p>	<p>Pour extraire le tanin du châtaignier, il est nécessaire de couper et donc de tuer l'arbre. Toutefois les cycles de production inclut différents châtaigniers de différents âges qui assure une disponibilité constante de matière première et un produit de qualité régulière. Le châtaignier étant une espèce surtout européenne, sa consommation n'entraîne pas de risque de déforestation à ce jour, la production est contrôlée de façon à être une exploitation renouvelable et durable. De plus, la fabrication du tanin est un co-produit dans la fabrication de panneaux de fibres de bois.</p>

PARTIE 1 - BIBLIOGRAPHIE – CUIR ET ENVIRONNEMENT




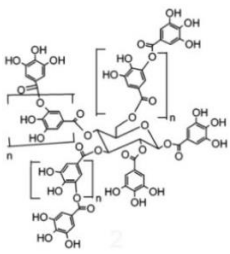
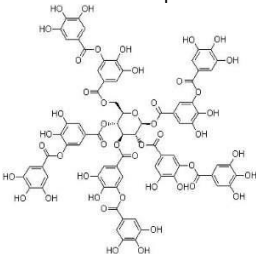
	Sumac	Vallonnées	Noix de galls
Description	Le sumac est un petit arbre poussant dans les régions méditerranéennes. L'espèce utilisée dans le tannage est celle venant du sud de l'Europe, appelée rhus coriara. On utilise les feuilles .	Les vallonnées sont les cupules de glands d'une espèce de chêne, Quercus macrolepis C'est un arbre pouvant atteindre les 15 mètres de haut. Ces cupules contiennent en moyenne 30 % de tanin. La cupule est couverte de nombreuses écailles dont certaines, appelées trillos, peuvent contenir 50 % de tanin.	Les galls sont des excroissances de tissus végétaux qui peuvent être causées par divers parasites comme certains insectes. Ces galls-ci se développent sur les bourgeons d'une certaine espèce de chêne, Quercus infectoria.
Aspect			
Composition	Tanin: 24 % Non-tanins: 16 % Matières insolubles: 48 % Eau : 12 %	Tanin: 46 % Non-tanins: 12 % Matières insolubles: 30 % Eau : 12 %	Tanin : 55 % Non-tanins :10 % Matières insolubles : 25 % Eau : 10 %
Origine	Considéré comme le meilleur, le sumac de Sicile a des feuilles jaunes et amène à un extrait de la même couleur. Du côté de l'Est, on le retrouve en Albanie, Iran, Turquie ou Grèce, et ses feuilles ont tendance à adopter une couleur plus verdâtre. Quant au sumac américain va lui donner des feuilles d'un vert sombre	C'est un arbre poussant en Turquie et dans les îles grecques voire dans certains pays des balkans.	Ce type de chêne pousse principalement au Proche Orient et plus précisément en Turquie, d'où proviennent l'ensemble des noix utilisées en tannerie. Un autre type de chêne est exploité de la même manière en Chine mais exclusivement pour la pharmacie
Production	Les feuilles sont coupées en début d'été, lorsqu'elles commencent à rougir.	On récupère les glands des chênes pour ensuite ne conserver que les cupules. Ce sont des arbres sauvages et il n'existe pas à l'heure actuelle de plantation spécifique.	Les chênes sont cultivés et « infectés » artificiellement afin de produire les noix de galls
Extraction	L'extrait de feuille de sumac est réalisé en faisant tremper les feuilles dans de l'eau n'excédant pas 50 °C. L'extrait est alors traité par percolation jusqu'à ce qu'au moins 50 % du tanin contenu dans la feuille soit extrait. On va alors réaliser une décantation puis une concentration pour obtenir l'extrait final.	L'extrait est réalisé en faisant une extraction aqueuse classique puis en réalisant une filtration et une évaporation. On obtient alors l'extrait liquide. Toutefois, la quantité importante de tanin contenu initialement permet l'utilisation directe sans extraction.	Les noix sont broyées et utilisées telles quelles pour la tannerie. Pour la pharmacie, les acides tannique et gallique sont extraits des noix par solvants pour la production d'antioxydants.
Propriétés	L'extrait de sumac est, en comparaison, plus doux que celui du châtaignier ou du chêne à vallonnée, et produit un cuir raide avec un grain plat et ferme. De plus, par rapport aux autres tanins végétaux, excepté celui du tara, le tanin de sumac a une excellente résistance à la lumière due sans doute à la forte nature anti-oxydante du groupe des galliques.	C'est un tanin astringent qui donne un cuir assez ferme et de couleur claire.	C'est un tanin astringent qui donne un cuir « moelleux », blanc cassé et plus résistant à la lumière que les autres tanins végétaux.
Chimie	Gallotanin du Sumac : 		Acide tannique :  + Acide gallique : voir figure 2
Développement durable	Le sumac peut être considéré comme durable en effet il n'est pas nécessaire de couper l'arbre et on récolte uniquement les feuilles. Il pousse sur tout le pourtour méditerranéen ce qui est vraiment intéressant géographiquement pour les tanneries européennes.	Les vallonnées peuvent être considérées comme durable mais pour l'instant il n'est pas vraiment possible de récupérer des quantités d'extrait suffisantes pour remplacer un quelconque tanin à l'échelle industrielle.	Les noix de galls ne nécessitent pas la mort de l'arbre et peuvent être considérées comme durable. Toutefois, la plus grande quantité est réservée à l'utilisation pharmaceutique.

Tableau 12 : Détail des principaux tanins pyrogalliques (38–48)

ii. Les tanins condensés ou catéchiques

Ici, les polyphénols sont différents de ceux décrits précédemment il n'est pas question de liaison ester ni d'acide gallique. Ces tanins contiennent des flavonoïdes et plus précisément de la catéchine.

Dans sa forme la plus simple la catéchine prend la forme suivante (Figure 21) :

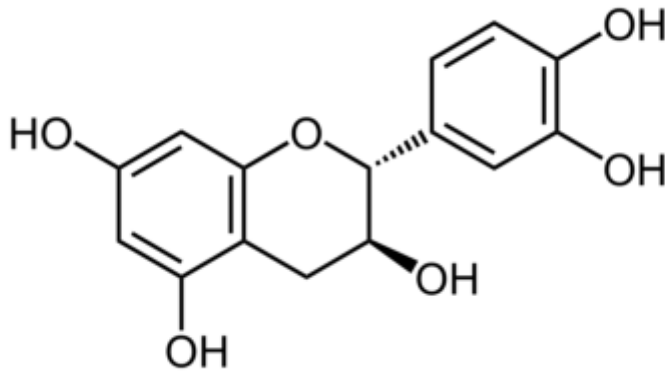


Figure 21 : Structure de la catéchine

Ces unités sont liées entre elles par condensation, on peut lier 2,3 voire 4 molécules entre elles pour former des oligomères de poids moléculaire compris entre 1000 et 10000 g/mol. Les principales caractéristiques de ces tanins sont :

Une grande résistance à l'hydrolyse et aux enzymes.

Une solution peu acide avec un pH compris entre 4,3 et 5,5.

Une pénétration rapide dans la peau.

Une couleur donnée au cuir variant du rose au rouge/brun.

Le détail des principaux tanins catéchiques est présenté dans le tableau 13.

PARTIE 1 - BIBLIOGRAPHIE – CUIR ET ENVIRONNEMENT

	Mimosa	Quebracho
Description	Le mimosa est principalement connu sous le nom de Black Wattle (ou black acacia), c'est un arbre à croissance assez rapide. En un an il peut atteindre 2 à 3 mètres de hauteur et peut, en 10 ans, atteindre 18 à 20 mètres avec un diamètre de 25 à 30 cm. La tanin est dans l'écorce .	Quebracho est le nom donné à plusieurs arbres, ces arbres appartiennent à la famille des anacardiées. Ils ont comme caractéristiques particulières d'avoir un bois très dur dont il tire son nom étymologiquement parlant. Le quebracho peut atteindre 15 à 20 mètres et un diamètre de 60 centimètres. Pour préparer l'extrait de quebracho on utilise le bois de deux sous-espèces : Schinopsis Balansae & Schinopsis Lorentzii Le bois de cet arbre a généralement une couleur rougeâtre caractéristique et pousse assez lentement.
Aspect		
Composition	Tanin: 35 % Non-tanins: 11 % Matières insolubles: 42 % Eau: 12 %	Tanin: 20 % Non-tanins: 1,5 % Matières insolubles: 59,5 % Eau: 19 %
Origine	Bien que le mimosa pousse aujourd'hui essentiellement en Afrique du Sud et au Brésil, il est originaire d'Australie (apporté en Afrique par les colons). On trouve aussi le « cutche » en Inde.	Ces arbres sont originaires d'Amérique du Sud ; en Argentine et au Paraguay et plus précisément de la province du Gran Chaco. Le Schinopsis Balansae est plutôt à l'est de cette région alors que le Schinopsis Lorentzii est plutôt localisé à l'ouest.
Production	L'extrait de mimosa est le seul tanin qui est produit à partir d'arbres plantés spécialement à cet effet. Les plantations les plus importantes se trouvent en Afrique du Sud et celles-ci sont rationnellement constituées et exploitées. En Afrique du Sud, il y a environ 130 000 hectares de cultures commerciales de mimosa appartenant à environ 3000 petits propriétaires. On compte 70 000 tonnes de tanin vendues par an actuellement. Le mimosa est considéré bon pour la récolte après 7 à 10 ans de maturation. Par ailleurs, si l'écorce est récoltée pour le tanin, le bois est aussi utilisé : pour chaque tonne d'écorce, l'arbre produit également environ 5 tonnes de bois utilisable. Une fois l'écorce et le bois enlevés du site, la nouvelle récolte est plantée, fertilisée et désherbée pour assurer une croissance maximisée	On utilise en grande partie le cœur du bois pour réaliser l'extrait. Il faut attendre, pour le cas de certaines sociétés, 80 ans avant de pouvoir le couper. Toutefois, en général, une quarantaine d'années sont suffisantes pour que ce soit économiquement intéressant de l'abattre. Sa production s'élève à 40 000 tonnes de tanins vendus à l'industrie de la tannerie, à l'industrie du forage, aux applications œnologiques et à l'alimentation animale. L'une des plus grosses sociétés est argentine et se nomme Unitan. C'est essentiellement la société Soquebra qui produit les extraits de quebracho.
Extraction	Après abattage, l'écorce est directement enlevée, puis emballée et expédiée à l'usine d'extraction. Minimiser le délai entre la récolte et le traitement de l'écorce garantit un tanin de plus haute qualité. L'extraction est semblable à celle réalisée pour le châtaignier. Toutefois, il n'y a pas réellement de phase de décantation, étant donné que le tanin est soluble à toutes températures. L'extrait peut être transféré dans un réacteur où des modifications chimiques peuvent être apportées avant sa transformation sous forme de poudre.	L'extrait est obtenu en plusieurs étapes et la technique d'extraction utilisée est sensiblement la même que pour le châtaignier sans la phase de décantation : - On crée d'abord une substance tannante contenant 10 à 11 % de solide en utilisant une extraction avec de l'eau à 130 °C dans une autoclave en acier inoxydable. - On réalise ensuite une évaporation pour obtenir un taux de solide de 55 %. - Cette substance est repassée dans les autoclaves avec du bisulfite de sodium. On vérifie ensuite la couleur, le taux de tanins et la quantité de sels et de substances non solubles qui seront séparés par filtration. - On obtient alors l'extrait final par atomisation, la poudre obtenue a une teneur en eau de 8 %.
Propriétés	L'extrait de mimosa est un tanin assez doux, il pénètre assez rapidement dans la peau. Le cuir alors obtenu est de couleur claire et légèrement moins rose que celle obtenue avec le quebracho.	Les caractéristiques principales de l'extrait sont une pénétration rapide, un réglage de la solubilité avec la température, un contrôle de l'astringence et une bonne compatibilité avec d'autres tanins naturels et synthétiques.
Développement durable	Bien qu'il soit habituel de couper l'arbre pour effectuer l'extraction, il est généralement à maturité entre 7 et 10 ans ce qui reste relativement court par rapport à d'autres arbres. De plus, sa culture reste contrôlée puisque son faible temps de maturation permet de compenser à la demande d'abattage des arbres. En effet, par exemple en Inde, l'abattage de celui-ci est régulé et il n'est pas forcément nécessaire de tuer l'arbre pour extraire le tanin de l'écorce.	Il faut nécessairement tuer l'arbre pour récupérer le tanin, et sachant que son temps de croissance est très long, il a donné lieu à la déforestation. La région du Gran Chaco fut très touchée et cela au XIXème siècle mais après avoir été coupé de façon non contrôlée, le quebracho fait désormais l'objet de plantation et de programme de reforestation. Toutefois, cette région est toujours touchée par la déforestation, 2,5 millions d'hectares de forêts ont été détruits entre 2000 et 2010. De plus, du bois dur sera plus difficile (nécessite plus d'énergie) à extraire qu'un fruit ou une écorce.

PARTIE 1 - BIBLIOGRAPHIE – CUIR ET ENVIRONNEMENT



	Gambier	Chêne
Description	Le gambier, <i>Uncaria gambir</i> , est une plante grimpante qui pousse près des rivières et forêts. On peut en ramasser les feuilles et les brindilles généralement après un an, trois à quatre récoltes pouvant être faites chaque année. L'écorce peut aussi être récoltée mais cela mène à la mort de l'arbre. Cet arbre peut atteindre 2 mètres 40, il pousse difficilement au-dessus de 400 mètres d'altitude. Il est aussi courant que le gambier soit mal utilisé pour nommer des arbres poussant en Inde et Birmanie. Celui-ci appartiendrait en effet à la famille des acacia catechu ou « cutche ». Dans le cas de ce « faux gambier », c'est l'écorce qui est utilisée (cf mimosas).	L'écorce du chêne est la matière tannante la plus ancienne mais qui n'est plus vraiment utilisée à l'heure actuelle. Les espèces de chênes sont : - le chêne pédonculé peut atteindre 30 à 35 mètres et pousse dans certaines régions françaises. - le chêne noir qu'on trouve dans le sud-ouest français pouvant atteindre 20 mètres. - le chêne yeuse qui se trouve dans toute l'Europe méridionale et le nord de l'Afrique. La taille de ce chêne ne dépasse pas souvent les 12 mètres.
Aspect		
Composition	Plante : Tanin: 7 à 22 % Cube : 35-45 % Non-tanins: 30-35 % Matières insolubles: 18-31 % Eau: 8-12 %	Tanin: 10 % Non-tanins: 5,5 % Matières insolubles: 71,5 % Eau: 13 %
Origine	Le gambier est essentiellement originaire d'Équateur et pousse aussi en Malaisie, en Indonésie et aux Philippines. L'origine la plus courante en tannerie est l'Indonésie.	Les espèces de chênes sont majoritairement localisées dans les régions méditerranéennes.
Production	Le gambier très important pour le tannage au XIX ^{ème} siècle (49 000 tonnes importées par les tanneurs européens en 1896) a été largement remplacé à la découverte d'autres extraits, tel que le quebracho puis le chrome au XX ^{ème} siècle. On peut commencer à récolter une certaine quantité de feuilles au bout de 10 mois mais il vaut mieux attendre 1 an et demi voire 2 ans pour avoir une production régulière. À l'époque, certaines plantations de 70 000 - 80 000 plantes produisaient 24 à 39 kilogrammes de gambier par jour.	Les écorces sont récoltées en été sur les arbres au printemps et en été.
Extraction	L'extrait de gambier peut être obtenu directement par atomisation pour obtenir une poudre. On peut également trouver cet extrait sous forme de "cube" (50 % de tanin): en faisant bouillir les feuilles dans de l'eau, la solution est ensuite évaporée jusqu'à l'obtention d'un sirop, puis refroidie sous agitation pour favoriser la cristallisation. Le solide récupéré sera ensuite coupé en petits cubes contenant 50 % de tanins. De plus les pousses récoltées doivent être traitées rapidement dans l'optique d'obtenir des rendements plus importants.	Dans ce cas précis, il n'y a pas vraiment d'extraction, les écorces récoltées sont séchées pendant 2 à 3 ans, elles sont ensuite réduites en copeaux. On produit alors une solution tannante en faisant tremper dans de l'eau froide.
Propriétés	Utilisé seul, l'extrait de gambier donne une couleur "rouge brun" au cuir avec un toucher doux, un grain fin et un caractère souple. Le pourcentage assez élevé de glucosides a l'avantage d'éviter une fissuration du grain. Cependant, seul, il produira un cuir "spongieux" avec une couleur brune trop sombre. Une autre particularité de cet extrait est son utilité dans la teinture, spécialement dans les teintures noires. On s'en sert actuellement pour atténuer le bleu dans les teintures noires.	
Développement durable	Le gambier connaît un essor ces dernières années et celui-ci peut être considéré comme durable.	L'écorce est un co-produit de la production du bois de chêne.

Tableau 13 : Détail des principaux tanins catéchiques](39,46,47,49,50)

II.2.4 Producteurs/importateurs

Bien que l'origine des tanins ait été spécifiée dans la partie précédente, les tableaux 14 à 16 indiquent ici les principaux exportateurs et importateurs des tanins végétaux (préparés et conditionnés pour le marché de la tannerie) afin de se faire une idée des flux de ces matières premières. (32)

Pays exportateurs	CA (USD)	Quantité (kg)	Pays importateurs	CA (USD)	Quantité (kg)
Argentina	3584539	2045965	Italy	22495772	9838686
Singapore	2724520	1428031	Mexico	12818246	6405137
Germany	2242423	788532	USA	7364173	3579410
India	1040521	723455	China	4970016	3198472
Italy	2387308	684473	France	5145724	2542279
USA	1620078	484432	India	4485600	2054666
France	939105	304333	Singapore	2293838	1379411
United Kingdom	359270	169025	Peru	2178821	1115540
Peru	239346	130050	Turkey	2326249	1086438
Netherlands	242883	93864	Germany	1715478	902081

Tableau 14 : Import/Export du quebracho comme agent de tannage en 2018

Pays exportateurs	CA (USD)	Quantité (kg)	Pays importateurs	CA (USD)	Quantité (kg)
South Africa	50726298	36019314	India	30783041	17914021
Brazil	44964335	27077451	China	14821584	9307924
Italy	1264043	233191	Italy	11048484	5949947
Zimbabwe	1257774	1129700	Mexico	7371441	3966820
Germany	1053155	473315	Turkey	5226235	4217386
Kenya	1045516	783325	Germany	3915247	2330947
United Rep, of Tanzania	1041152	2055000	Pakistan	3715710	2096761
United Kingdom	666438	331148	USA	3005956	2101327
USA	658224	385012	Spain	2560545	1572588
Turkey	579424	381160	Japan	2422955	1521100

Tableau 15 : Import/Export du mimosa (ou accacia) comme agent de tannage en 2018

Pays exportateurs	CA (USD)	Quantité (kg)	Pays importateurs	CA (USD)	Quantité (kg)
Indonesia	55080326	18015748	India	58757316	18072374
Italy	29510966	6796660	Italy	17144007	5052595
France	18063351	5226975	China	12564540	5820718
Slovenia	14027234	5424159	EU-28	10657658	3561165
Belgium	12132012	630116	USA	10335537	889516
Brazil	5144541	2030114	Japan	9774080	1146524
Spain	4051565	984585	France	6529442	1330908
India	4020008	3464840	Spain	6112880	1016161
China	3213197	1013170	Brazil	5672525	2435412
China Hong Kong	3197887	1678892	Germany	5114357	951564

Tableau 16 : Import/Export des autres tanins végétaux comme agent de tannage en 2018

II.2.5 Toxicité, environnement et sécurité

L'impact des tanins végétaux et leur toxicité sont longtemps restés assez vagues. Des données sont bien connues mais elles se réfèrent à des extraits purs, qui ne sont pas utilisés en tanneries tels quels. Ainsi, la toxicité de l'acide gallique ou de l'acide tannique ont fait l'objet de plusieurs études.

Les analyses réalisées mettent en avant le caractère hormétique de ces substances. C'est-à-dire en premier lieu un effet bénéfique (effets stimulants, en relation avec les hormones et la production hormonale) qui augmente avec la dose, puis atteint un maximum, décroît, puis s'installe ensuite un effet toxique qui augmente avec le dosage. Toutefois, entre 2003 et 2008, plusieurs études (51–54) sont réalisées sur l'impact des eaux usées de tanneries traditionnelles utilisant exclusivement le tannage végétal (Maroc) sur l'environnement (marin en particulier) ; Elles ont l'avantage de prendre en considération les effets associés de l'ensemble des substances présentes dans l'eau (tanins, huiles...). Il en ressort que les tanins résiduels présents dans les eaux usées des tanneries peuvent créer des dommages environnementaux à forte concentration. A faible concentration, les tanins ont un effet hormétique bénéfique.

La toxicité est donc directement liée aux concentrations des eaux usées et de leur dilution ou non (par le biais par exemple d'une station d'épuration). Dans la plupart des cas, les eaux rejetées dans la nature sont suffisamment diluées pour ne pas présenter d'effets toxiques mais uniquement un effet hormétique. Les effets hormétiques sont constatés pour des concentrations de 0,1 à 0,3 % et la toxicité pour des concentrations ≥ 1 %. (Effets mesurées sur embryons/sperme d'oursins, mobilité des daphnies magna, et croissance des algues)(55).

II.3. Tanins synthétiques

On appelle tanins synthétiques (parfois dit « organiques ») tous les tanins ne provenant ni de source minérale, ni de source végétale. On distinguera les tanins « vrais » des tanins « auxiliaires ».

Les tanins « vrais » sont ceux capables de tanner seuls les peaux à des concentrations inférieures à 10 % du poids de la peau. On retrouvera donc les familles suivantes : Aldéhydes, dérivés de triazine, Oxazolidines, THPS (tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulphate).

Les tanins « auxiliaires » sont utilisés en complément, généralement en phase de retannage pour améliorer le tannage principal. On retrouvera les familles des phénoliques, des sulfonés, des résines (acryliques), des aminoplastes.

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons principalement aux vrais tanins : le glutaraldéhyde (famille des aldéhydes) et à l'Easywhite[®] Granofin F90[®] (famille des triazines).

II.3.1 Glutaraldéhyde (n° CAS 111-30-8)

i. Historique & utilisations

Le glutaraldéhyde est un des plus importants dialdéhydes commercialisés. (55,56) Il est employé dans les milieux de l'industrie, des laboratoires, de l'agriculture et du médical. Il a de nombreuses utilisations, incluant la désinfection et la stérilisation ainsi que le tannage du cuir, produit intermédiaire dans des synthèses chimiques pour l'industrie et la pharmacie, agent biocide industriel et pesticide, fixateur de tissus biologiques, agent réticulant de protéines, agent dans le process des rayons X, embaumage, produit sanitaire agricole, etc... Une de ses principales utilisations est comme désinfectant dans le milieu hospitalier, médical et dentaire où elle est mondialement reconnue pour ses hautes performances. Il est particulièrement utile pour la stérilisation à froid du matériel ne pouvant pas être chauffé. Le

glutaraldéhyde est également très utilisé comme biocide dans l'industrie : recyclage des huiles et des gaz, traitement des eaux, prévention de la corrosion des réservoirs, pipelines, agent biocide des lubrifiants en phase aqueuse, des systèmes de climatisation, etc... On le retrouve également dans l'industrie textile et du papier pour améliorer les performances à l'humidité. Au niveau agricole, il est utilisé pour le nettoyage des poulaillers et des couveuses et autres lieux d'élevage requérant une vigilance sanitaire accrue. Il est également utilisé en aquaculture pour contrôler la prolifération des virus. En laboratoire, le glutaraldéhyde est utilisé comme réticulant des protéines (synthèse d'oligomères), agent de fixation d'anticorps sur enzymes, fixateur de tissus biologiques ou dans la polymérisation de l'hémoglobine. Pour exemple, en France, au début des années 2000, le glutaraldéhyde était consommé pour 50 % pour usage désinfectant, 40 % pour des utilisations photographiques, 5 % pour le tannage du cuir et 5 % pour l'industrie papetière.

Dans le domaine de la tannerie, les premiers essais publiés datent de 1957 et le glutaraldéhyde est maintenant industrialisé dans ce secteur depuis plus de 40 ans. Les propriétés des cuirs tannés au glutaraldéhyde seule sont une bonne souplesse, une bonne uniformité, une bonne résistance chimique (eau et bases), la possibilité de teintes plus vives, mais un plein moins bon, un accroissement de l'épaisseur et une diminution de la résistance à la traction et à l'arrachement au point de couture. Ces propriétés ont conduit à son utilisation dans la fabrication de cuirs destinés préférentiellement à la ganterie, à l'habillement, certaines chaussures et à l'automobile. Bien que tanins vrais, le glutaraldéhyde est néanmoins principalement utilisé pour sa combinaison au tannage au chrome comme agent de retannage ou sa combinaison au tannage végétal comme agent de prétannage. (57)

ii. Synthèse

Le glutaraldéhyde est synthétisé par une oxydation en phase gazeuse du cyclopentène ou bien par la réaction de Diels-Alder. C'est celle-ci que l'on retrouve préférentiellement au niveau industriel. La réaction de Diels-Alder illustrée en figure 22 se caractérise par :

La réaction de l'acroléine* et de l'ether de vinyle méthylique en ratio 1 :1 pour donner le 3,4-dihydro-2-methoxy-2H-pyrane (CAS No. 4454-05-1), celui-ci va ensuite être hydrolysé pour donner le glutaraldéhyde et de l'éthanol. Il en résulte un produit alcalin qui doit être neutralisé pour éviter la polymérisation et obtenir un composé stable (pH<5).

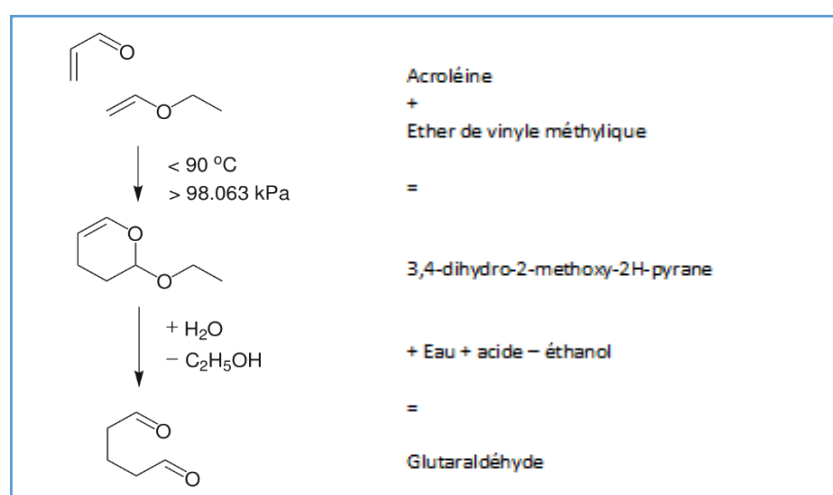


Figure 22: Réaction de Diels-Alder (56)

Le glutaraldéhyde est très rarement vendue ou utilisée sous forme pure. Généralement, on le trouve en solution aqueuse dont la concentration varie entre 1 et 50 %. Ces solutions commerciales contiennent habituellement un résidu d'alcool (ex. méthanol, entre 0,05 et 1 %) qui contribue à sa stabilisation.

**L'acroléine quant à elle est produite par voie d'oxydation sélective du propène en utilisant des catalyseurs composés d'au moins 4 métaux de transition (molybdène, vanadium, niobium...) présents dans au moins deux oxydes complexes. Le procédé opère typiquement à des températures entre 300 et 400 °C et à pression atmosphérique. La charge contient 5 % à 10 % de propène, mélangé avec de l'air et un diluant (de la vapeur d'eau).*

iii. Toxicité

Du fait de ses propriétés biocide, le glutaraldéhyde est un composé toxique et classifié (cf. figure 23).



Figure 23: Etiquetage requis pour le glutaraldéhyde selon l'annexe VI du règlement CLP (règlement n° 1272/2008 du Parlement européen relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances chimiques et des mélanges) (58)

Santé humaine,

L'exposition au glutaraldéhyde par l'homme se fait en premier lieu par inhalation, puis par contact cutané et l'ingestion peut également arriver. Le public n'est généralement pas exposé, les risques sont en milieux médicaux et industriels. Les équipements de prévention individuels et collectifs sont donc requis et indispensables à la fois pour la manipulation du composé mais également en présence de la molécule dans l'air. (Le glutaraldéhyde a été identifié dans l'air, notamment dans les milieux hospitaliers où il est très utilisé, parfois sous forme de spray ou dans les systèmes de ventilation). Les seuls effets actuellement décrits chez l'homme sont une irritation importante (peau, œil et voies respiratoires) ainsi que des allergies cutanée et respiratoire.

La détection olfactive du glutaraldéhyde, variable selon les individus, intervient pour des concentrations atmosphériques de l'ordre de 0,04 ppm. L'inhalation des vapeurs de glutaraldéhyde se traduit cliniquement par des signes d'irritation des voies respiratoires, pouvant survenir même lors d'expositions inférieures à 0,2 ppm, comprenant une irritation du nez et de la gorge, une toux, une gêne respiratoire et une oppression thoracique. Des signes d'irritation oculaire sont généralement associés

quand la concentration atmosphérique en glutaraldéhyde dépasse 0,3 ppm. Les contacts répétés de la peau avec des solutions de glutaraldéhyde peuvent également entraîner une dermatite de contact d'irritation et/ou un eczéma de contact allergique. Une rhinite, une rhino-conjonctivite et/ou un asthme allergiques peuvent enfin survenir en cas d'exposition chronique à des vapeurs ou à des aérosols de glutaraldéhyde.

Plusieurs études ont été menées afin de déterminer le risque cancérigène du glutaraldéhyde. A ce jour, aucun résultat ne permet de mettre en évidence un effet cancérigène sur l'homme et le composé n'est pas listé sur les produits à risque. Aucun excès de risque de fausse couche spontanée ou de malformation fœtale n'a été mis en évidence dans deux études finlandaises réalisées chez des infirmières ayant notamment manipulé, pendant leur grossesse, du glutaraldéhyde comme agent de stérilisation.

Des limites d'exposition sont fixées et diffèrent en fonction des états. En France, le seuil est de 0.1ppm pour une durée de 8h et 0.2 ppm pour une courte durée (15 minutes). En tannerie, on utilisera en général des solutions dans l'eau à une concentration de 20-25 % de glutaraldéhyde dites « modifiées » afin de diminuer leur réactivité. Les pictogrammes et les dangers de ce type de produit seront donc revus favorablement, ainsi la tête de mort sera rarement présente sur l'étiquetage. Au niveau du cuir lui-même, des résidus de glutaraldéhyde peuvent être retrouvés dans le wet-white (inférieur à 60 ppm) mais ils ne sont plus détectables dans le crust (59).

L'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) a approuvé l'ajout du glutaraldéhyde à la liste des substances candidates du règlement REACH (enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques) en tant que substance extrêmement préoccupante et elle est en cours d'inscription à l'Annexe XIV de REACH (« Liste d'autorisation ») pour une échéance 2026-2027, ce qui pourrait vraisemblablement entraîner la fin de son utilisation dans l'industrie du cuir en Europe.

Dans l'eau et les sols,

Le Glutaraldehyde est considéré comme toxique pour les poissons, les invertébrés aquatiques, les huîtres et les crevettes et ne doit pas être déversé directement dans les milieux aquatiques. Du fait de son utilisation comme détergeant ou agent tannant, le glutaraldéhyde se retrouve en général dans l'environnement par le biais des eaux usées. Les principales sources sont les hôpitaux. Le glutaraldéhyde se dégrade rapidement dans l'eau en milieu aérobie ou anaérobie et dans les sols en milieu aérobie. Il ne présente pas de bioaccumulation dans les organismes marins. Un risque aquatique ou terrestre ne paraît pas significatif en cas de dilution. Sa durée de vie dans l'eau est courte (< 2 jours). Dans les sols, étant un composé hydrophile et biodégradable et sans bioaccumulation, il ne présente pas de risques pour l'environnement terrestre.

II.3.2 Easywhite[®], Granofin F90 de Stahl (n° CAS : 4156-21-2)

La molécule de sodium,4-[(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]benzenesulfonate qui compose ce tanin est synthétisée à partir des deux voies représentées en figure 24. Il est produit à partir de chlorure cyanurique (ou trichlorotriazine) et de l'acide sulfanilique (ou acide amino 4 benzène sulfonique). Ces deux produits intervenant dans la synthèse de plusieurs produits industriels, notamment pour la fabrication de colorants dans l'industrie textile. (60,61)

En termes de toxicité le produit est classé « Xi – irritant » avec les mentions de risques « R41 - Risque de lésions oculaires graves » et « R43 - Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau ». L'impact de ce tanin dans les effluents n'a pas été clairement identifié lors de cette recherche bibliographique et devra être investigué par la suite.

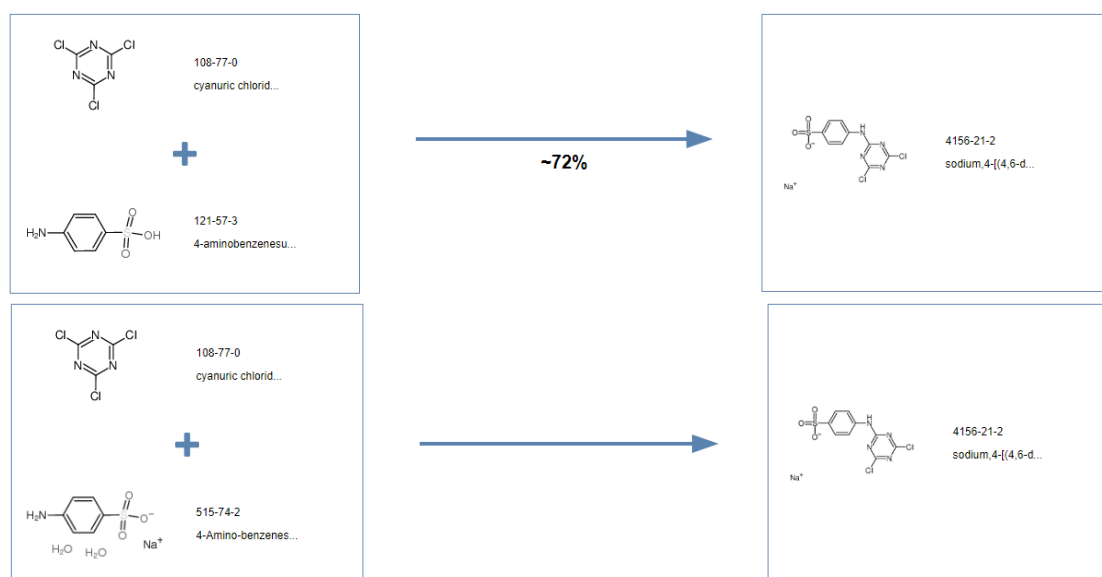


Figure 24 : Synthèse du sodium,4-[(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]benzenesulfonate

II.3.3 Producteurs/importateurs

Le tableau 17 représente les principaux exportateurs et importateurs de tanins synthétiques (toutes natures chimiques confondues). On remarque une tendance des flux de l'Europe vers l'Asie et l'Amérique du Sud.

Pays exportateurs	CA (USD)	Quantité (kg)	Pays importateurs	CA (USD)	Quantité (kg)
Italy	94330069	57054289	China	108514109	65253642
Spain	48468634	32324300	Italy	31399144	19425486
France	44033471	26505279	China Hong Kong	25506194	16029256
Germany	42390792	26026485	Brazil	19149807	12123806
Netherlands	37152235	23212703	Pakistan	18059399	11840088
India	34024485	33503306	Rep, of Korea	17755261	11459478
China Hong Kong	28804444	15097302	Nigeria	16997305	6628184
China	13389163	9118493	India	16729322	9650480
Singapore	10627060	5774747	Argentina	13788582	10711142
USA	10445116	3704335	Turkey	11303481	7150847

Tableau 17 : Import/Export des tanins synthétiques comme agent de tannage en 2018 (32)

II.4. Autres produits

Les autres produits entrant dans le tannage du cuir sont des produits de base :

- Sel NaCl
- Acide sulfurique et formique
- Bicarbonate de sodium

Ces produits sont bien connus des bases de données généralistes et ne nécessitent pas d'investigations particulières.

III. Les entrants et sortants du tannage (directs)

Ce chapitre vise à répertorier et analyser les entrants et les sortants communément présents en tannerie et pour lesquels une littérature importante est disponible. Seront développés l'ensemble des entrants et sortants décrits dans la figure 25, à l'exception des peaux (peaux brutes en entrée et cuirs en sortie).

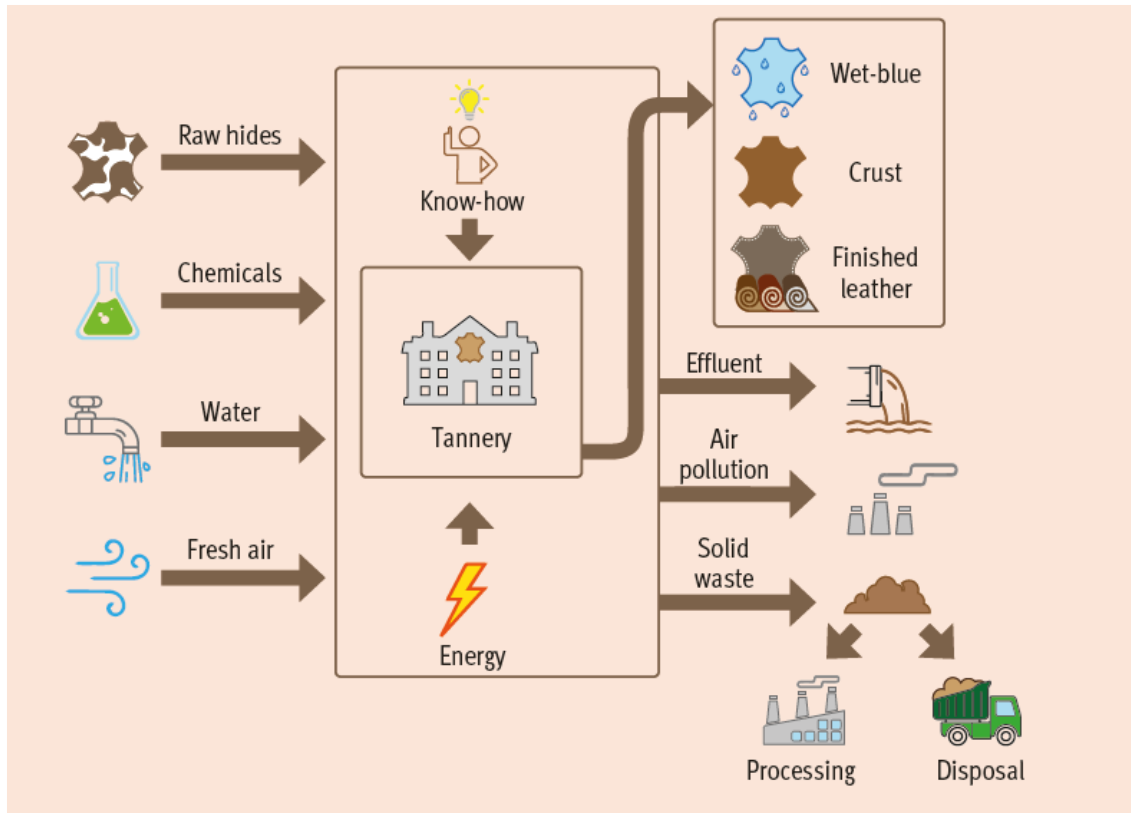


Figure 25 : Schéma des entrants et sortants en tannerie (62)

III.1. Les entrants directs

Les peaux brutes ne seront pas abordées dans ce chapitre mais un bilan matière entrée/sortie sera étudié dans les sorties du système.

III.1.1 L'eau

La consommation d'eau dans l'industrie du tannage, comprend l'eau de processus mais également l'eau technique nécessaire au nettoyage, à l'utilisation d'énergie, au traitement des eaux usées et à l'assainissement. Toutefois, la consommation en eau lors du processus est très variable d'une tannerie à l'autre en fonction de la technologie utilisée, du procédé impliqué, des matières premières utilisées ou encore des produits fabriqués. Cette partie équivaut quand même à 80 % de la consommation totale d'eau. L'eau technique représente donc les 20 % restants.

La consommation en eau varie très fortement selon certains paramètres listés précédemment, elle se situe entre 25 et 80 m³ par tonne de peaux. Des études ont montré que l'utilisation minimum, en ajoutant

l'eau de processus et l'eau technique, peut être abaissée jusqu'à 25 m³ par tonne de peaux. Il existe donc une marge d'amélioration importante dans le secteur de la tannerie (63).

i. Paramètres influençant la consommation d'eau en tannerie.

Les figures 26&27 mettent en évidence que la consommation maximale d'eau a lieu pendant l'étape de rivière. En effet, lors de ce travail de rivière les peaux ont besoin d'être parfaitement remouillées et bien imprégnées par les produits chimiques.

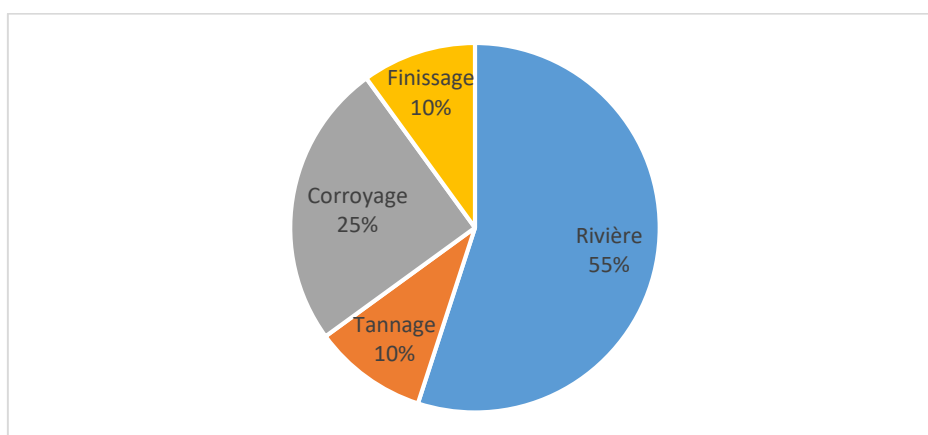


Figure 26 : Répartition de la consommation en eau en fonction des étapes de fabrication du cuir

Selon le type de peau et le stockage qu'elles auront subi, la quantité d'eau utilisée dans le travail de rivière sera différente. Par exemple, une peau fraîche aura besoin d'un minimum d'eau pour être parfaitement remouillée, estimée à 200-300 % de son poids. Une peau salée demandera quant à elle 300 à 400 % alors qu'une peau séchée et salée peut nécessiter jusqu'à 1000 % de son poids en eau. Il serait donc approprié d'utiliser des peaux fraîches directement mais la logistique nécessaire est souvent difficile à mettre en place. De cette façon, il ne serait pas nécessaire d'utiliser une conservation au sel, ni un long stockage de refroidissement, ce qui entraînerait une économie d'énergie et d'eau.

Process stages	Water consumption per ton of raw hide (±) (m ³ /t)	
	Unsalted hides	Salted hides
Raw to wet blue/white	10 to 15	13 to 18
Post-tanning processes and finishing	6 to 10	6 to 10
Total	16 to 25	19 to 28

(1) Monthly average values. Processing of calfskins and vegetable tanning may require higher water consumption.

Figure 27 : Niveaux de consommation d'eau moyens par étapes pour un procédé optimisé. (62)

Un autre facteur important influe sur la quantité d'eau utilisée, il s'agit de la longueur des bains. Si on compare aux méthodes traditionnelles, les bains courts consistent à utiliser des quantités réduites d'eau de traitement en rapport avec la quantité de peaux traitées. Cependant, étant donné que l'eau agit également comme lubrifiant et liquide de refroidissement pour la peau pendant le traitement, il y a une limite à cette réduction afin de ne pas nuire à la qualité des cuirs. La rotation des cuves de traitement contenant une quantité d'eau limitée nécessite un système de transmission forcée plus robuste car la masse en rotation est inégale. Les techniques en bains courts peuvent être mises en oeuvre dans des

équipements existants qui permettent l'utilisation, soit en adaptant les équipements à l'emploi de ces bains courts, soit en installant des machines de tannerie modernes.

Enfin, les rinçages à l'eau courante sont l'une des principales raisons du gaspillage d'eau. Dans ce cas, de l'eau est déversée en continue dans le foulon en rotation munie de trous d'évacuation. Cette technique peut être substituée par le rinçage par lots qui consiste à laver les peaux en injectant la quantité d'eau propre nécessaire dans la cuve de traitement fermée sous agitation. L'avantage de cette technique est qu'elle reste applicable à toutes les unités effectuant des opérations par voie humide.

En combinant les rinçages par lots et les bains courts, on peut parvenir à économiser 70 % d'eau par rapport à un processus traditionnel.

Enfin, c'est l'équipement utilisé qui va avoir un impact. Le Tableau 18 permet d'identifier la consommation d'eau moyenne en fonction des différents équipements lors d'un processus humide. Il faut néanmoins souligner le fait que ces valeurs sont approximatives. En effet, la notion de bain court et bain long est assez subjective et en grande partie basée sur l'expérience du tanneur. Le volume d'eau dépend de l'équipement utilisé mais également de la peau car selon l'épaisseur de peau, la notion de bain court et de bain long va varier. Par exemple, 200 % d'eau lors d'un processus sur des peaux épaisses pourra être considéré comme un bain court. Ce même pourcentage d'eau lors d'un processus sur des peaux fines pourra être considéré plutôt comme un bain long. Cette notion reste donc très subjective. Dans ce tableau les petites peaux représentent les peaux dont l'épaisseur est inférieure à 2 mm. Les peaux épaisses représentent celles dont l'épaisseur est supérieure à 2 mm.

<i>Techniques</i>	<i>Eau (%) Peaux fines</i>	<i>Eau (%) Peaux épaisses</i>
<i>Foulon bain court</i>	40	80
<i>Foulon bain long</i>	100	250
<i>Coudreuse</i>	300	1000
<i>Basserie</i>	300	1000

Tableau 18 : Consommation d'eau (en % de la masse de peaux) en fonction des équipements utilisés

ii. Les bonnes pratiques pour une économie d'eau en tannerie

De nombreuses études ont mis en évidence les pratiques à privilégier pour diminuer la consommation d'eau lors de la fabrication du cuir. (63–66) Outre l'utilisation de bains courts et de rinçage par lot (en opposition aux rinçages en continue), on peut noter :

- Le battage des peaux salées : permet de réduire la quantité de sel (et de le recycler éventuellement)
- L'égramminage : il s'agit d'un écharnage réalisé après la trempe, la perte de la matière permettra une diminution de l'eau et des produits utilisés lors des étapes suivantes.
- Réutilisation des bains : beaucoup de bains sont théoriquement réutilisables. C'est notamment le cas des bains de rinçage qui sont peu concentrés en produits chimiques, mais également les bains de chaulage, picklage et tannage. Ceci sera abordé dans l'étude des sortants du système.
- Refente sur peaux chaulées : comme l'égramminage, cette opération permet de diminuer les quantités à traiter.
- Tannage au chrome à haute exhaustion : Lors du tannage au chrome, certains paramètres peuvent être ajustés de manière optimale pour augmenter la fixation (voir figure 28). Cette pratique permet l'utilisation d'un bain court ainsi que la diminution de la quantité de chrome dans les eaux résiduelles de tannage à un niveau minimum. Elle nécessite un équipement moderne (contrôle de la température).

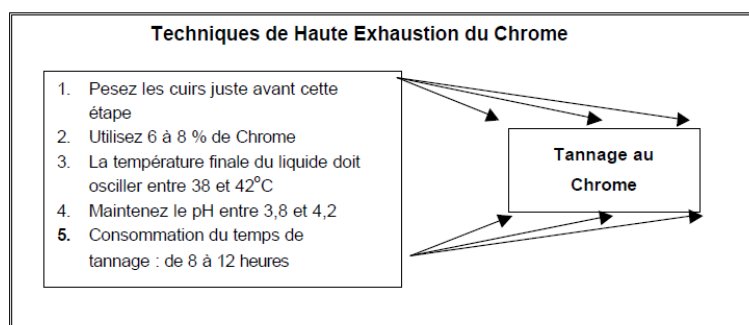


Figure 28 : Technique de Haute Exhaustion du Chrome (64)

III.1.2 L'énergie

La consommation d'énergie dans les tanneries varie principalement en fonction des méthodes de production, de la capacité, de la taille des équipements, de l'âge et de la sophistication des commandes de moteurs électriques, des méthodes de séchages utilisées, ou encore des pertes de chaleur des cuves de traitement et des bâtiments.

Cependant, dans n'importe quelle tannerie, l'énergie requise est soit de l'énergie thermique pour des procédés comme le séchage, la production d'eau chaude, le chauffage des zones de travail ; soit de l'énergie électrique pour les machines, l'éclairage, etc... Selon une étude comparative de la consommation énergétique de plusieurs tanneries européennes, la consommation d'énergie va de 9,3 à 42 GJ par tonne de peaux brutes. Et il en ressort qu'en général, 85 % de la totalité de la consommation d'énergie est de l'énergie thermique et que 15 % est de l'énergie électrique. Le Tableau 19 permet de montrer la consommation d'énergie par unité de matière première associée aux étapes de tannerie, le Tableau 20 présente quant à lui un aperçu de la consommation énergétique par type d'énergie utilisé.

<i>Étape du processus</i>	Consommation d'énergie par unité de matière première (GJ/t)
<i>Traitement des peaux (bovins) de la matière brute au cuir wet-blue ou wet-white</i>	< 3
<i>Traitement des peaux (bovins) de la matière brute au cuir fini</i>	< 14

Tableau 19 : Consommation d'énergie par unité de matière première associée aux étapes de tannerie

		% de la consommation totale
<i>Energie thermique</i>	Séchage	32-34
	Production d'eau chaude	32-34
	Chauffage des espaces de travail	17-20
<i>Energie électrique</i>	Machines et cuves de traitement	9-12
	Air pressurisé	1,5-3
	Eclairage	1,5-3

Tableau 20 : Répartition de la consommation d'énergie en tannerie

Le séchage forcé du cuir étant l'un des procédés les plus énergétiques de la tannerie, il est important de concevoir son optimisation. Notamment en préparant la peau destinée au séchage au moyen d'un essorage ou de toute autre technique d'égouttage mécanique, afin d'éliminer la plus grande quantité d'eau possible. La mise en place d'un séchage naturel à l'air serait certes un avantage dans le sens où il ne consomme pas d'énergie, mais n'est cependant pas applicable dans tous les cas car cela demande beaucoup de temps et des conditions climatiques favorables.

En ce qui concerne les pertes de chaleur, elles peuvent être atténuées par l'isolation thermique des locaux et des canalisations. Toutefois, ces pertes peuvent être augmentées par une basse température extérieure. Dans ce cas, on voit que le climat a une influence sur les besoins énergétiques d'une tannerie. On constate notamment des variations de consommation d'énergie entre les tanneries du nord et celles du sud de l'Europe. On estime en général que les besoins d'une tannerie en énergie thermique diminuent de 2 % par degré d'augmentation de température moyenne annuelle.

Concernant l'énergie utilisée pour les procédés par voie humide, on peut l'optimiser en ayant recours à des bains courts. Le but étant de réduire l'énergie utilisée pour chauffer l'eau en utilisant moins d'eau chaude. Même si la consommation d'énergie électrique reste faible comparée à la consommation d'énergie thermique, certaines options peuvent être intéressantes pour la réduire comme : l'installation de démarreurs progressifs et d'onduleurs sur les moteurs (foulons), ou encore d'investir dans des foulons neufs avec de meilleurs moteurs. L'amélioration du système d'éclairage en remplaçant les lampes à incandescence actuelles par des modèles à économie d'énergie ou en utilisant de la lumière du jour peut être également une option pour optimiser cette consommation. La meilleure technique disponible pour optimiser l'énergie consommée pendant la fabrication du cuir est d'enregistrer les consommations d'énergie thermique et électrique, notamment pour les opérations grosses consommatrices d'énergie, comme les séchages en mettant en place un système permettant d'assurer le suivi des consommations d'énergie et les performances énergétiques.

III.1.3 Les solutions d'avenir pour l'économie d'eau et d'énergie lors du tannage

Aux bonnes pratiques citées précédemment, on peut ajouter de nouvelles technologies, tant au niveau des procédés qu'au niveau des équipements.

i. Les équipements modernes : foulons nouvelle génération (67)

L'une d'entre elles est l'évolution des foulons pour la phase humide. Certains constructeurs proposent sur le marché des foulons dont le design intérieur a été revu. Dans les foulons traditionnels, l'effet de rotation des pivots entraîne les peaux puis les laisse retomber dans le bain dans un mouvement parabolique permettant ainsi la pénétration des produits chimiques dans ces dernières. Dans les foulons de nouvelle génération, les petits pivots sont remplacés par quatre lames d'épaisseur et de largeur plus importantes, transportant simultanément les peaux et le bain à l'extrémité supérieure du foulon avant de les laisser retomber en cascade sur les autres peaux (cf. figure 29). Il en résulte un effet mécanique plus doux et une diminution des abrasions au niveau des peaux. De plus, le fait que les peaux et le bain soient plus longtemps en contact accélère la durée de pénétration des produits chimiques dans les peaux. Les eaux usées sont également plus épuisées. En ce qui concerne les économies, les foulons nouvelle génération promettent en moyenne 50 à 60 % d'économie d'énergie, et environ 70 % d'économie d'eau lors des étapes de rivière et tannage par rapport aux foulons traditionnels. Ils offriraient également un rendement entre 2 à 5 % supérieur.

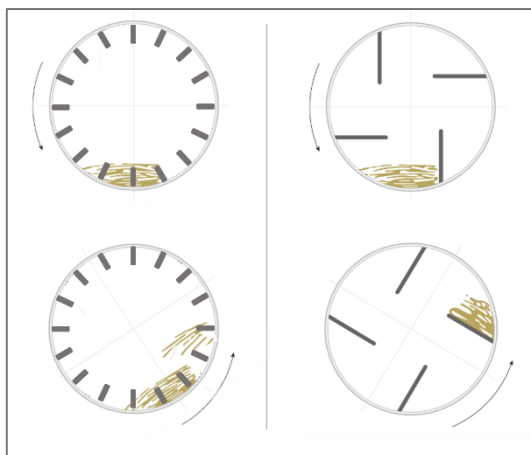


Figure 29 : Schémas d'un foulon traditionnel (gauche) et d'un foulon nouvelle génération (droite)

ii. Le tannage « presque » sans eau

Des technologies innovantes permettant de réduire, voire même d'éliminer l'eau dans le processus de fabrication d'un cuir ont vu le jour ces dernières années, de manière plus ou moins expérimentales. Ces technologies sont centrées sur la réduction de l'ajout d'eau lors du processus de tannage ce qui entraîne l'augmentation de la concentration du bain. En effet, plus la quantité d'eau est basse, plus la concentration de produits chimiques dans le bain est élevée ce qui favorise leur diffusion dans le collagène du cuir. L'action mécanique est également augmentée afin de permettre une pénétration optimale et plus efficace des sels de tannage au chrome. Cependant, ces technologies ont été testées presque exclusivement sur le tannage au chrome et ne sont généralement pas applicables au tannage végétal. Pour les tanins végétaux, la réduction drastique de la quantité d'eau peut rapidement engendrer des solutions saturées et ainsi restreindre la solubilité de ces produits.

Bien évidemment, un bain court signifie une consommation amoindrie d'eau, d'électricité et de produits chimiques mais également une réduction du prix de ces derniers. Parmi ces technologies, deux seront exposées ci-après : le système WCT[®] du CSIR-CLRI et le CleanTan[®] du Fraunhofer.

- Water Chrome Tanning[®] du CSIR-CLRI (68)

La technologie WCT[®] a été mise au point par le CSIR-CLRI, qui est un centre technique dédié à l'industrie du cuir en Inde. Elle ne nécessite aucun ajout d'eau. L'eau contenue dans les peaux est utilisée comme solvant pour dissoudre les agents tannants. Ainsi, le processus ne génère aucun effluent. Entre 5 à 8 % de sels de chromes sont ajoutés dans le foulon. Ces derniers vont alors être hydrolysés par l'eau contenue dans les peaux et celles-ci seront tannées en 6h.

Cette technologie fournit une solution complète aux problèmes environnementaux causés par le picklage, le tannage au chrome et la basification. En effet, elle évite ces étapes de picklage et de basification ce qui limite l'utilisation de sel et d'acide sulfurique. Cette technique repose sur le principe suivant : en fin de dégraissage, le pH se situe autour de 8. On ajoute alors directement une certaine quantité de sels de chrome bien définie. Ces sels vont alors se dissocier et libérer petit à petit de l'acide sulfurique. De même que la diminution du pH, l'eau contenue dans la peau va être libérée petit à petit. C'est donc cette synergie basée sur la propriété acide des sels de chrome qui est utilisée dans cette technique pour assurer leur pénétration et leur fixation. Cette technique nécessite en revanche beaucoup de précautions et de précisions vis à vis de la quantité de chrome à fournir, et également lors du respect des étapes précises de cette recette. En effet, cette technique comporte des risques quant aux tâches de chrome, car on passe, lors de la diminution du pH, par le pH de floculation du chrome (pH=5.2). De

plus une quantité de chrome mise en jeu trop importante engendrerait une diminution de pH trop grande, et donc, un gonflement irréversible de la peau. Bien que la pénétration du chrome prenne un peu plus de temps que lors d'un tannage conventionnel, la durée totale du tannage est réduite de plus de 10 %. Aucune nouvelle infrastructure ou produits n'est nécessaire. Il existe toutefois d'autres technologies fort semblables à cette dernière, comme DriTan® de Ecco, qui permettent d'économiser l'ajout d'eau dans le processus de tannage. Cependant, elles génèrent des effluents et sont moins efficaces.



Figure 30 : Vues de l'équipement spécifique dédié au tannage CleanTan®
(<https://www.umsicht.fraunhofer.de/en/projects/cleantant.html>).

- CleanTan® du Fraunhofer

Avec cette technologie, le tannage au chrome a également lieu sans ajout d'eau. L'innovation consiste à réaliser l'opération sous l'influence de dioxyde de carbone compressé à une pression de 30 bars. Il n'y a plus de consommation d'eau lors du tannage, ni d'eau usée à traiter et l'agent de tannage est réduit de 40 %. En revanche, la consommation d'énergie n'est pas précisée.

Ce système impose l'investissement dans des équipements adaptés spécifiques (cf. figure 30). A ce jour, il a été mis en œuvre sur de nombreux lots d'essais et à l'échelle industrielle. Ainsi un site accueille un foulon de 1700 litres capable de tanner environ 500 kg de cuir.

III.1.4 Les produits chimiques

Les produits chimiques de tannage ont été abordés dans les chapitres précédents, décrivant leurs origines et leur toxicité (cf. II). Les quantités mises en œuvre selon le tannage ont également été étudiées par le biais de formules types de tannage dans le chapitre I.

Example of mass balance of chemicals in leather processing Kg/ ton of wet salted hide			
Chemicals	Added in process	in/on leather & splits	Wasted
Chrome oxide, Cr ₂ O ₃	25	12	13
Organic tannins	25	20	5
Fatliquors	22	17	5
Dyestuffs	5	4	1
Acids, bases, salts	191	-	191
Tensides	3	-	3
Enzymes	5	-	5
Finishing products	100	12	88
Total	452	72	380

Figure 31 : Exemple de bilan en produits chimiques d'un procédé de fabrication du cuir(62)

Dans ce chapitre, nous reviendrons uniquement sur les quantités moyennes mises en œuvre lors du procédé de fabrication du cuir dans son ensemble.

Le salage représente à lui seul au minimum 40 % du poids de la peau fraîche, et jusqu'à 50 % lorsqu'une longue conservation est nécessaire. A cela environ 45 % du poids de la peau est ajouté en produits chimiques durant le procédé complet. Cela signifie que l'on utilise environ 0,9 kg de produits chimiques par kg de peau fraîche, un ratio qui peut atteindre 1:1 en tenant compte des produits de traitement des effluents. La figure 31 présente un exemple de bilan en masse de produits chimiques. Ici encore, une grande disparité de pratiques est à noter et des études ont montré des valeurs allant de 168 à 493 kg de produits chimiques par tonne de peaux fraîches salées.

III.2. Les sortants

Seuls 20 à 30 % en poids des peaux brutes sont transformées en cuir. Le reste du poids ainsi qu'une partie des produits chimiques finissent comme déchets soit liquides, dans les effluents, soit solides. La figure 32 ci-dessous illustre les principaux polluants tout le long du procédé.

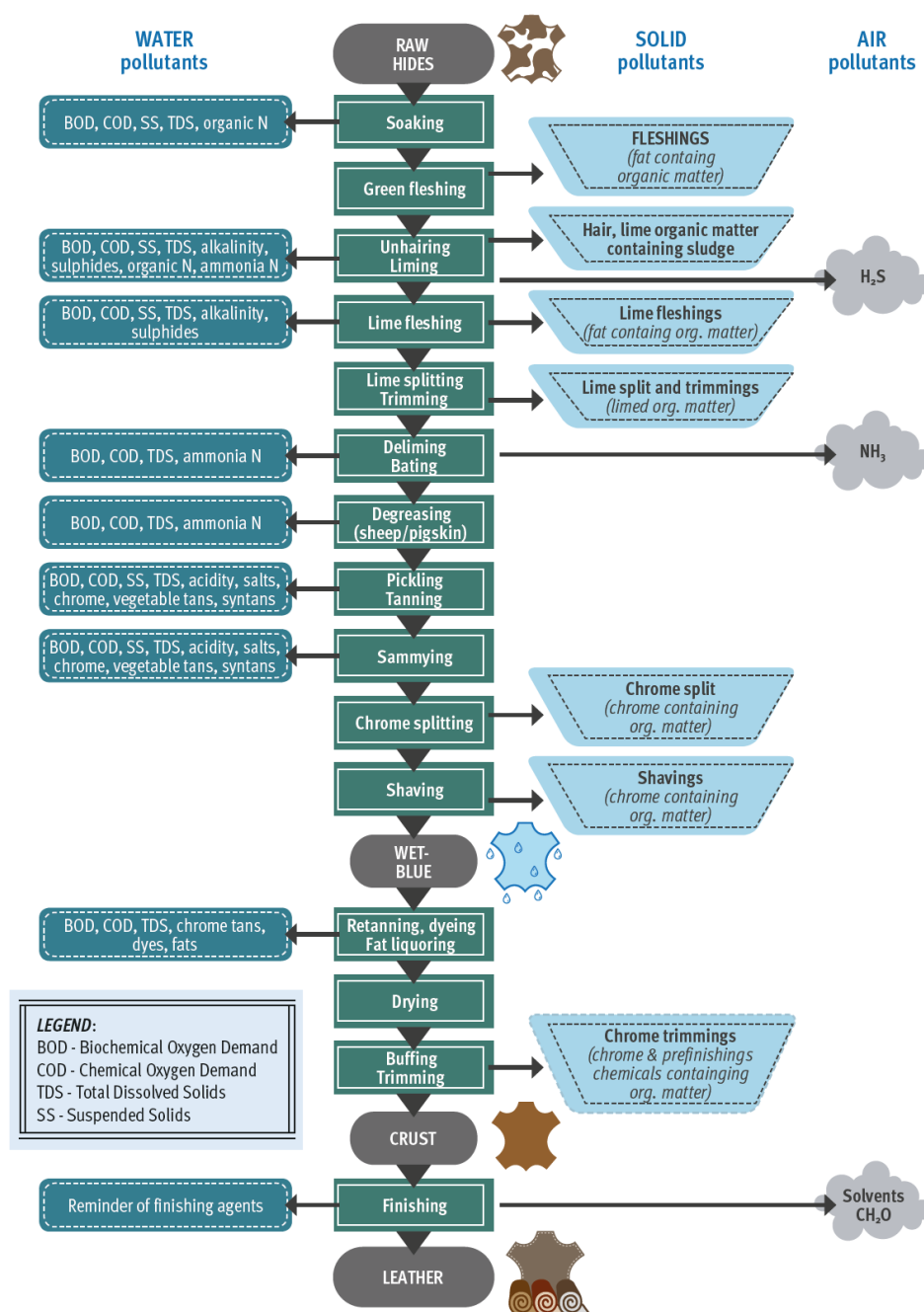


Figure 32 : Sources et types de polluants générés par le procédé de fabrication du cuir. (62)

III.2.1 Les effluents

Les effluents de tannerie sont le point crucial d'un point de vue environnemental des sortants du système. Ils sont composés de produits organiques, inorganiques et métaux toxiques dus aux produits chimiques utilisés lors de la fabrication du cuir. Pour chacun des composés une limite en quantité est déterminée pour pouvoir déverser à nouveau l'eau dans la nature. Cette limite peut varier en fonction des pays. Les effluents de tanneries affectent la qualité de l'eau de plusieurs façons : le rejet de composés organiques biodégradables entraîne une forte réduction de la quantité d'oxygène dissout sur les eaux de surfaces ; les macronutriments comme le phosphore ou le nitrogène peuvent causer une eutrophisation des organismes aquatiques et enfin les effluents de tannerie peuvent contenir des composés directement toxiques pour la vie aquatique comme le chrome ou l'ammoniaque.

Avant toutes choses, il est important de considérer les trois points suivants :

- Chaque station de traitement en tannerie est unique et dimensionnée pour les réglementations en vigueur sur un site précis.
- Les polluants contenus dans les eaux ne peuvent pas « disparaître », ils sont transformés en composés moins impactant pour l'environnement ou plus facile à traiter (boues).
- Il est à noter que paradoxalement, plus la quantité d'eau est diminuée lors des process de tannerie, plus les polluants seront concentrés et plus difficile sera le traitement. Il faut donc une vision globale du process pour réduire convenablement l'impact écologique de la tannerie.

i. Principe des stations de traitement des eaux usées de tannerie

La station de traitement des eaux en tannerie est un procédé à plusieurs niveaux. Comme illustré sur la figure 33, on distingue trois flux distincts d'effluents ayant des caractéristiques différentes :

- Les effluents de rivière (épilage, pelanage, déchaulage): ils contiennent des sulfites, leur pH est élevé mais ils ne contiennent pas de chrome.
- Les effluents de tannage (picklage/tannage/retannage/essorage) : selon le mode de tannage ils peuvent contenir des métaux lourds (Cr), des acides, des sulfates...
- Les autres effluents : ils proviennent de la trempe et des étapes d'après tannage et contiennent peu de métaux lourds.

Il est très important de séparer ces trois flux. Tout d'abord pour des raisons de sécurité (formation du gaz mortel H_2S), ensuite pour faciliter le traitement des effluents.

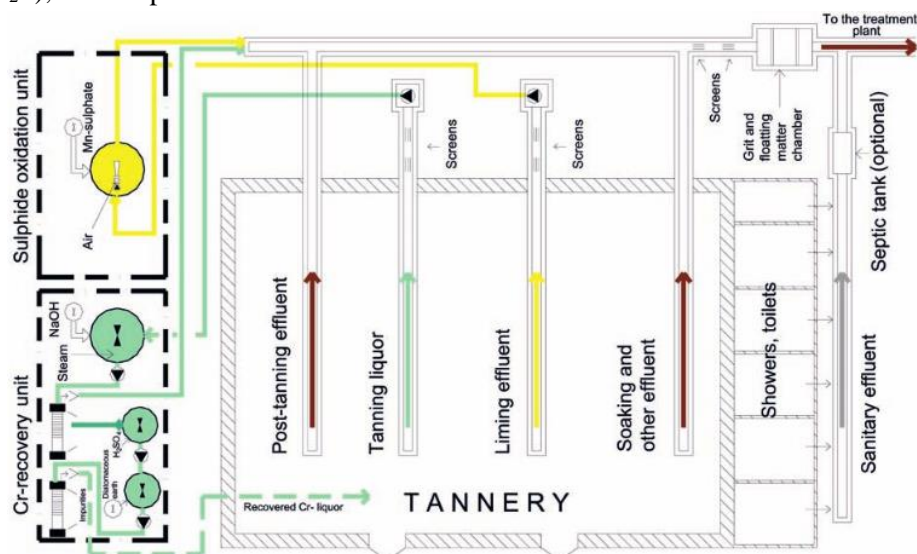


Figure 33 : Schéma des flux d'effluents en tannerie (69)

Le traitement des effluents peut être schématisé par les principales phases décrites ci-dessous :

- **Traitement préliminaire** : Cette unité de traitement est celle présente directement sur le site de la tannerie, elle a pour rôle de retirer les grosses particules, et de diminuer significativement la concentration en chrome et en sulfites avant que les effluents soient envoyés vers un second centre de traitement.
- **Traitement primaire** (physico-chimique) : L'objectif est de récupérer les particules organiques et inorganiques par sédimentation ou par écumage. Environ 25-50 % de la demande biochimique en oxygène (DBO), 50-70 % des matières en suspension (MES), et 65 % des huiles et graisse sont traités lors du traitement primaire.
- **Traitement secondaire** (biologique) : Généralement ce second traitement suit le traitement primaire. L'objectif est la dégradation des matières organiques par l'utilisation de traitements biologiques aérobies (principalement des bactéries).
- **Un troisième traitement** peut avoir lieu pour réduire la demande chimique en oxygène (COD) ou pour le traitement de substances particulières.
- **Traitement & destruction des boues**

Alors que le traitement préliminaire est réalisé sur le site de la tannerie, le traitement primaire peut être soit sur le site de la tannerie, soit associé à un ensemble d'entreprises d'une même zone. Le traitement biologique est quant à lui généralement réalisé par les stations municipales. Les boues sont acheminées vers des centres de traitement spécifiques. Les différents flux possibles sont illustrés sur la figure 34.

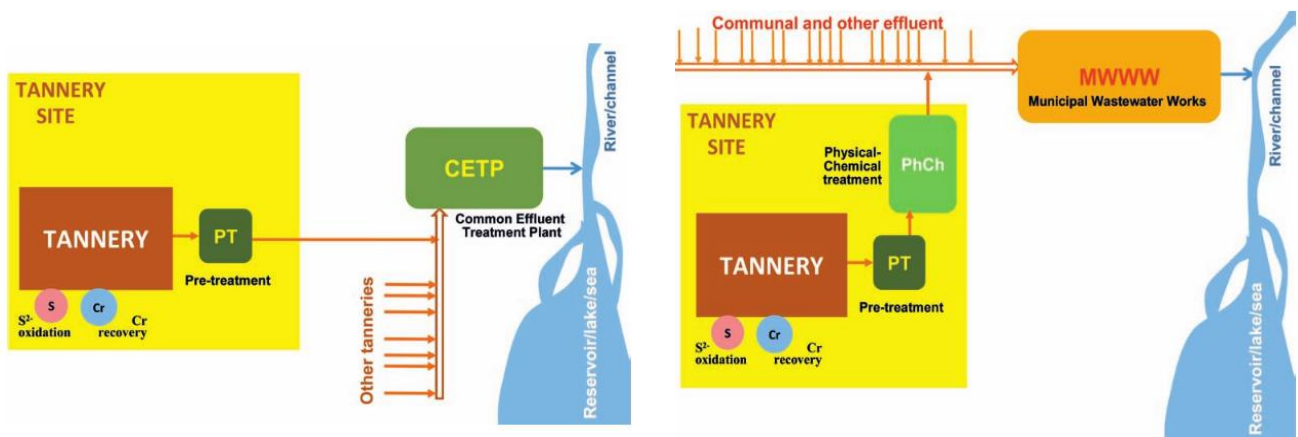


Figure 34 : Présentation des deux principaux flux de traitement des eaux des tanneries en Europe (69)

ii. Analyse de la composition des effluents de tannerie (70)

Au final, les eaux usées après traitement doivent respecter les réglementations locales qui portent sur plusieurs critères :

- **Le pH**
Les limites autorisées pour les déversements des eaux en surface ou par les égouts varient, allant de pH = 5,5 à 10. Même si des limites plus strictes sont en général appliquées, une plus grande tolérance est montrée pour les pH élevées, en effet le dioxyde de carbone de l'atmosphère ainsi que celui provenant des procédés biologiques a très rapidement tendance à ramener le pH vers des conditions neutres. Dans les eaux de surface, le pH ne doit pas s'éloigner trop de la fourchette 6,5-7,5 pour ne pas impacter la vie aquatique. En pratique, les stations de traitement classiques (municipales) préfèrent rejeter des eaux un peu plus alcalines pour réduire l'effet corrosif sur le béton. Cela favorise la solubilité et l'inertie des métaux et l'évolution des sulfure d'hydrogène est minimisée. Lorsque le traitement inclut un procédé biologique, le pH est abaissé par le dioxyde de carbone.

- **La demande en oxygène.**

Beaucoup des composés des effluents sont dégradés par l'action de bactéries en composés plus simples. De l'oxygène est nécessaire à la fois pour les bactéries survivantes et pour la dégradation des composés. Selon les effluents, la dégradation peut prendre plus ou moins de temps. Si des effluents avec une grande demande en oxygène sont directement rejetés à la surface de l'eau, l'équilibre aquatique est rompu. La faune et la flore aquatique, dépendante de l'oxygène, sont directement impactées et peuvent s'éteindre par manque d'oxygène.

- DCO : La demande chimique en oxygène est la consommation en dioxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. C'est l'une des méthodes les plus utilisées pour évaluer la charge globale en polluants organiques d'une eau.
- DBO : La demande biochimique en oxygène est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques par voie biologique. Elle permet d'évaluer la fraction biodégradable de la charge polluante carbonée des eaux usées. Elle est en général calculée au bout de 5 jours à 20 °C et dans le noir.

Il est à noter que beaucoup des composés des effluents sont dégradés après la durée normée de l'analyse. Ainsi, les tanins végétaux par exemple ont une période de dégradation très longue, supérieure à 20 jours. Ceci est vrai pour un certain nombre de produits chimiques utilisés en tannerie incluant certains agents de retannage, certaines huiles synthétiques, les colorants et les protéines résiduelles provenant de l'épilage.

- **Les particules/matières en suspension (MES)**

Elles désignent l'ensemble des matières solides insolubles visibles à l'œil nu présentes en suspension dans un liquide. Plus une eau en contient, plus elle est dite turbide. Déchargés directement dans les rivières, même en faible quantité, les solides en suspension peuvent être accumulés localement en une couche de surface qui privera la zone d'oxygène et entraînera la mort de la vie aquatique.

On distingue deux types. Les solides « décantables » qui sont éliminés sous forme de boues et, les solides semi-colloïdaux qui sont des particules très fines qui ne sédimentent pas. Ces derniers seront dégradés par la voie bactérienne.

- **L'Azote**

Les sources d'azote posent deux problèmes directs.

1/ Les plantes ont besoin d'azote pour pousser mais un niveau trop élevé va entraîner la prolifération rapide des plantes aquatiques et des algues (eutrophisation du système) qui va gêner le flux naturel des eaux. De même lorsque les plantes vont mourir, une quantité disproportionnée de matières organiques devra être dégradée et entraînera une demande en oxygène importante qui privera le reste de la flore et de la faune qui s'éteindra.

2/ L'azote provenant de la dégradation de protéine et du processus d'épilage est sous forme d'ammoniac. Les bactéries le convertissent finalement en eau et en azote (gaz) qui est relâché dans l'atmosphère. Bien que ces composés ne soient pas toxiques, le besoin en oxygène de cette dégradation est très élevé et amène donc à une privation d'oxygène de l'écosystème. Des études ont montré que le traitement des composés azotés des effluents en tannerie représente à lui seul 40 % des besoins en oxygène des stations de traitement.

Les sources d'azote sont parfois différenciées au niveau des mesures sur les effluents :

- Azote N

- NH_4 : L'azote ammoniacale.
- NTK : L'azote total Kjeldahl : par cette méthode, l'azote ammoniacal et l'azote organique sont dosés simultanément.
- **Le Phosphore**

Comme l'azote, le phosphore provoque une eutrophisation. Il est peu présent en tannerie.
- **Les sulfures**

Les sulfures contenus dans les effluents (S^{2-}) de tannerie proviennent de l'utilisation du sulfure et de l'hydrogénosulfure de sodium utilisés lors de l'épilage. Si le pH descend en-dessous de 9,5, les sulfures évoluent rapidement dans les effluents sous forme de sulfure d'hydrogène, gaz caractérisé par une odeur d'œuf pourri et mortel selon la concentration. Le sulfure d'hydrogène est également soluble et peu provoqué la corrosion des installations métalliques. Si les sulfures étaient déversés dans l'environnement, même à faible concentration, le risque de toxicité serait grand. Ils doivent donc être oxydés en composés non toxiques.
- **Les sels**

Deux sels sont présents couramment dans les effluents de tannerie, les sulfates (SO_4^{2-}) et les Chlorures (Cl^-). On y associe généralement aussi la mesure du TDS (Total Dissolved Solids) même s'il se réfère à tous minéraux, sels, métaux, cations ou anions dissous dans l'eau.

 - Les sulfates proviennent de l'utilisation de l'acide sulfurique ou d'autres composés contenant des teneurs importantes en sulfate de sodium, ce dernier étant le coproduit de nombreux produits chimiques de tannerie comme le chrome de tannage par exemple. Une partie des sulfates peuvent être récupérés par précipitation. Les sulfates solubles restent problématiques, ils peuvent être traités par voie bactérienne mais produisent alors du sulfure d'hydrogène (voir paragraphe précédent). S'ils sont déversés dans l'environnement, les sulfates modifient la salinité de l'eau et déséquilibrent l'écosystème.
 - Les chlorures sont présents dans les effluents de tannerie suite à l'utilisation d'une grande quantité de sel (NaCl) à la fois pour la préservation des peaux brutes et comme additif du processus de tannage. Etant parfaitement soluble, il n'est pas dégradé par les traitements des eaux usées et se retrouve dans l'environnement. La concentration en sel de l'eau, en particulier dans les zones fortement industrialisées, est devenue un sérieux problème environnemental à la fois pour l'homme (eau potable) et pour l'écosystème (inhibition de la croissance des plantes, bactéries et faune aquatique). Les chlorures peuvent être dosés directement (Cl^-) ou par l'AOX (halogène organique absorbable) qui correspond à la quantité d'halogènes (chlore, brome, iode, mais pas fluor) contenus dans les substances organiques adsorbables sur du charbon actif.
- **Les métaux**

Les composés métalliques ne sont pas biodégradables et doivent donc être traités d'un point de vue environnemental comme ayant un effet à long terme. Le chrome étant le plus utilisé en tannerie, c'est ce composé qui sera particulièrement surveillé. Toutefois on retrouvera également par exemple le fer (colorants) et l'aluminium (agent de retannage, fixatif...).

 - Chrome trivalent Cr^{3+} : Ce chrome est très présent dans les eaux usées du tannage, il est soluble. Toutefois, lorsqu'il est mélangé avec les eaux usées de la tannerie (notamment où des protéines sont présentes), il précipite très rapidement pour former des boues. De fines particules colloïdales peuvent persister et ne seront pas dégradées lors des

PARTIE 1 - BIBLIOGRAPHIE – CUIR ET ENVIRONNEMENT

traitements successifs. Si les effluents ne sont pas traités correctement, le chrome peut précipiter dans le milieu naturel et persister pendant de très nombreuses années. Si la quantité devient importante, le chrome peut se resolubiliser et avoir un effet toxique même à faible concentration sur la chaîne alimentaire aquatique.

- Chrome Hexavalent Cr^{6+} : Ce chrome est très soluble dans les cellules et donc toxique pour la faune, il a également un effet accumulatif dans les organismes. Les effluents devront contenir le moins possible de chrome sous cette forme.

Le tableau 21 présente les valeurs de pollution issues d'un tannage au chrome standard pour une tonne de peaux de bovins brutes.

Pour 1 tonnes de peaux brutes	Eau (m ³ /t)	DCO (kg/t)	DBO ₅ (kg/t)	MES (kg/t)	Cr ³⁺ (kg/t)	S ²⁻ (kg/t)	NTK (kg/t)	Cl ⁻ (kg/t)	SO ₄ ²⁻ (kg/t)	Graisse (kg/t)	TDS (kg/t)
Rivière	7-25	120-160	40-60	70-120		2-9	9-14	120-150	5-20	5-8	200-300
Tannage	1-3	10-20	3-7	5-10	2-5		0-1	20-60	30-50	1-2	60-120
Corroyage	4-8	15-40	5-15	10-20	1-2		1-2	5-10	10-40	3-8	40-120
Finissage	0-1	0-10	0-4	0-5							
Total	12-37	145-230	48-86	85-155	3-7	2-9	10-17	145-220	4-110	9-18	300-520

Tableau 21 : Valeurs de pollution des procédés de tannerie dans des conditions de bonnes pratiques, IULTCS (71,72)

Le tableau 22 présente les principales limites couramment établies pour la France et l'Italie dans le cas où les eaux sont rejetées directement dans un cours d'eau ou dans le cas où elles sont acheminées vers une station municipale.

Paramètre	Unités	France		Italie	
		Eaux de surface	Egouts	Eaux de surface	Egouts
pH	/	6,5-8,5	6,5-8,5	5,5-9,5	5,5-9,5
COD	mg/L	125	2000	160	500
BOD	mg/L	30	800	40	250
MES	mg/L	35	600	40-80	200
NTK	mg/L			100	
Azote	mg/L	15-30	150	20	
Sulfures	mg/L		1	2	
Cr ⁶⁺	mg/L	0.1	0.1	0.2	0.2
Cr ³⁺	mg/L	1,5	1,5		4
Chrome total	mg/L			2	4
Aluminium+ Fer	mg/L	5	5		
Aluminium	mg/L			1	2
Fer	mg/L			2	4
AOX	mg/L	1	1		
Chlorures	mg/L	*		1200	1200
Sulfates	mg/L	*		1000	1000

**Pas de limites établies en France mais limites possibles localement.*

Tableau 22 : Exemples de limites de rejets pour les eaux traitées de tannerie en France et en Italie (69)

La figure 35 représente les différents traitements possibles, préliminaire, primaire, secondaire et troisième traitement, avec leur efficacité.

PARTIE 1 - BIBLIOGRAPHIE – CUIR ET ENVIRONNEMENT

Parameters	COD (chemical oxygen demand)		BOD ₅ (biological oxygen demand)		Suspended Solids		Chromium		Sulfide		N (Kjeldahl)		Conductivity	Colour	Sludge Production
	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	mS	% Pt-Co unit	kg DS/ton rawhide
PRETREATMENT															
Grease removal (dissolved air flotation)	20-40														
Sulfide oxidation (liming and rinsing liquors)	10									10					
Chromium precipitation								2-10							
PRIMARY TREATMENT															
Mixing + Sedimentation	25-35		25-35		50-70			20-30			25-35				80
Mixing + Chemical treatment + Sedimentation	50-65		50-65		80-90			2-5		2-10	40-50				150-200
Mixing + Chemical treatment + Flotation	55-75		55-75		80-95			2-5		2-5	40-50				150-200
BIOLOGICAL TREATMENT															
Primary or chemical + Aerated facultative lagoons	80-90	300-500	85-95	60-100	85-90	80-120		<1		<1	50	80			100-140
Anaerobic treatment (lagoon or UASB) (2)	65-75	500-700	60-70	150-200	50-80	100-200		<2	0		20-30				60-100
Constructed wetlands (after primary treat.)	70-80	300-400	85-95	60-100										85-90	
Primary or chemical + Extended aeration	85-95	200-400	90-97	20-60	90-98	20-50		<1		<1	50	150			70-150 (11)
Primary or chemical + Extended aeration with nitrification and denitrification	85-95	200-400	90-97	20-60	90-98	20-50		<1		<1	80-90	30-60			130-150 (11)
Membrane biological reactor (MBR)	80-95	120-180	97-100	5-20	100	0		<0.5	99	<0.5					(13)
TERTIARY TREATMENT															
Advanced Oxidation Fenton	55-85	40-100		< 20		< 20									95-100
Nanofiltration (NF)													< 1.0 (4)	100	
Reverse Osmosis (RO)													< 0.7 (4)	100	
Evaporator (Condensate)													< 0.2	100	

(1) Without chemical treatment
(2) Mixed with 75 % domestic sewage, UASB = upflow anaerobic sludge blanket
(3) Approximately 7 % of the metabolised COD is incorporated into surplus sludge production, compared to 30 - 50% in a conventional activated sludge system
(4) At 70% permeate recovery rate

The above data represents typical values for tannery waste water treatment efficiency for conventional process liquors for production of finished leather from raw material. Salinity is not removed through primary and biological treatment. TDS can be increased by chemical treatment.

Figure 35 : Performances typiques du traitement des eaux usées de tannerie, IULTCS (73)

iii. Les boues résiduelles

Une fois les effluents traités, l'eau clarifiée est déversée dans l'environnement et des boues sont obtenues et doivent être à leur tour traitées. Le premier traitement concerne leur déshydratation, nécessaire pour réduire le poids, le volume (et donc le transport) mais également permettre leur épandage. Différents équipements existent dans ce but (filtre-presse, décanteur...). Comparativement aux boues sanitaires, les boues de tannerie comportent une grande quantité de matières inorganiques (métaux lourds, chrome) et la législation et les pratiques diffèrent fortement d'un pays à un autre.

Dans le monde, les boues de tannerie sont principalement enfouies en décharges ou incinérées. Quelques études ont été faites sur l'effet à court et long terme de ce type de pratiques (74,75). Il en ressort qu'en cas d'enfouissement, l'oxydation du CrIII, présent dans les boues, vers le CrVI toxique, est généralement inhibée. Toutefois il se peut parfois que la présence de certains autres minerais dans le sol (oxyde de manganèse par exemple) et le pH, provoquent l'apparition de CrVI, forme très mobile susceptible de contaminer des eaux souterraines. Dans le cas de l'incinération, cela entraîne une pollution de l'air (oxydes d'azote et cyanure d'hydrogène toxiques) et la possibilité d'oxyder le chrome.

iv. Les solutions d'avenir pour la limitation de l'impact environnemental des effluents et des boues de tannerie

Pour conclure sur les effluents, on peut affirmer que le traitement des eaux de tannerie est aujourd'hui bien maîtrisé en Europe (76). Deux problématiques restent des challenges à relever pour l'avenir d'un point de vue environnemental (77) :

- Le taux élevé de sel dissout (TDS) contenu et non affecté par les différents traitements classiques pose problème dès lors que le rejet de l'eau n'est pas fait dans la mer ou l'océan.
- Le traitement des boues contenant du chrome.

Concernant le taux élevé de sel (TDS), plusieurs solutions sont envisagées (71):

- La première consiste en un emploi raisonné et minimal de sel au niveau de la conservation des peaux brutes, voire à l'utilisation de peaux fraîches directement sans salage. Cette dernière option est possible mais demande une proximité géographique et/ou une logistique (transports frigorifiques) peu adaptées à certaines tanneries. Il est aussi possible de récupérer environ 10 % du sel de préservation pour une utilisation lors du picklage.
- Il est également possible de s'orienter vers des modes de tannage sans picklage ou avec un picklage « allégé » (avec ou sans chrome ou mixtes). En effet cette opération représente à elle seule environ 35 % du sel retrouvé dans les effluents (pour un tannage au chrome classique). Plusieurs chimies sont aujourd'hui sur le marché : les agents tannants sans picklage ont déjà été abordés précédemment. On peut également citer des systèmes basés sur l'acide sulfonique aromatique qui agit en se complexant avec le chrome (par exemple l'Actipikle NSA[®] d'ATC (78)).
- Le recyclage des eaux de picklage est également possible. Classiquement, 40 à 50% du bain de picklage est gardé pour le tannage et 50 à 60 % est évacué. Il est possible de recycler le bain évacué et en le réajustant de le réutiliser pour un second picklage, et ainsi de suite... Des études ont montrées une baisse jusqu'à 45 % des TDS provenant du picklage. (79)
- Des solutions de filtration par osmose inverse sont possibles, mais assez coûteuses pour être mises en place à l'échelle industrielle, elles existent mais restent des cas isolés. L'efficacité de cette méthode est visible sur la figure 35.
- L'évaporation : cette technique est mise en place dans certains pays chauds mais elle nécessite de la place, un temps de traitement long et la perte complète de l'eau.
- Enfin, des études ont été menées pour résoudre la salinité des effluents par l'emploi d'un traitement biologique adapté (micro-organismes halophiles), mais le procédé n'a pas été déployé à l'échelle industrielle. (80)

Concernant les boues résiduelles contenant du chrome, le problème peut être partiellement ou totalement résolu en amont en diminuant considérablement la présence de chrome dans les effluents :

- La première solution est d'améliorer de manière significative la fixation (le rendement) du chrome lors du tannage. En effet, on estime qu'environ 30 % du chrome mis en œuvre lors du tannage finit dans les effluents. De nombreux essais ont été faits afin d'optimiser le process, il s'agit en général de la combinaison de paramètres pH et température. Dans certaines conditions, le rendement peut être amené à plus de 80 %.
- Il est aussi possible de remplacer le chrome partiellement ou totalement par un autre mode de tannage ne contenant pas de chrome. Dans ce cas, il est nécessaire de s'assurer que le problème environnemental n'est pas déplacé. En effet, on note en général une forte augmentation des COD et BOD avec l'emploi de tanins organiques/synthétiques. Ce sera le cas par exemple de l'emploi du glutaraldéhyde. C'est ensuite le calcul des impacts et leurs interprétations qui doivent déterminer la solution la plus écologique. La figure 36 donne un exemple de comparaison des effluents entre tannage chrome traditionnel et tannage glutaraldéhyde.

Parameter	Chrome tanning	Glutaraldehyde tanning
pH	2.5 - 4.0	3.0 - 4.0
BOD 5 day at 20°C (Total)	350 - 800	500 - 1000
COD (Total)	1000 - 2500	1200 - 3000
Total solids (TS)	30,000 - 60,000	20,000 - 40,000
Dissolved solids (DS)	29,000 - 57,500	25,000 - 48,500
Suspended solids (SS)	1000 - 2500	800 - 1800
Chloride (as Cl)	15000 - 25000	13,500 - 22,000
Total chromium (as Cr)	1500 - 4000	0

All the values except pH are expressed in mg/L.

Figure 36 : Effluents comparés entre un tannage au chrome et un tannage au glutaraldéhyde (3)

- Enfin, il est possible par diverses méthodes de récupérer une partie plus ou moins importante du chrome des effluents afin de le réutiliser pour le tannage de manière direct (récupération du bain et réajustement en chrome « frais » pour un nouveau tannage) ou indirect (récupération du chrome dans les eaux usées, purification et réutilisation).

La voie directe par récupération des bains picklage+tannage a été expérimentée industriellement. Depuis 2011, en Chine certains regroupements de tanneries ont adopté cette méthode dès l'installation des infrastructures afin d'assurer un process en circuit fermé. Cette expérience positive qui a été suivie durant 5 ans, a conduit à la reconstruction d'autres usines dans ce sens depuis 2018. (81)

Concernant la voie indirecte, de nombreux essais ont été réalisés dans ce sens : précipitation, coagulation (à l'alun), traitement biologique, extraction solvant, échangeur d'ions, absorption, membranes (82). Le tableau 23 présente les avantages et inconvénients des principales méthodes.

Méthode	Avantages	Désavantages
Précipitations	Possibilité de réduire la concentration en chrome des effluents autour de 20–50 g/dm ³	Système performant pour des concentrations de chrome initiales importantes Le chrome recyclé obtenu est de qualité moindre (beaucoup d'impuretés)
Traitement biologique	Réduction du chrome jusqu'à 94 %	Nécessité de maintenir le pH des effluents entre 6 et 9 Processus long et difficile
Echangeur d'ion	Bonne durabilité et régénération facile	Nécessité d'oxyder le CrIII en CrVI au départ Le bain dédié ne doit pas contenir plus de 0.1 g CrO ₃ /dm ³
Absorption carbone	Offre la possibilité de l'utiliser aussi pour la purification des solutions contenant des sulfates, des chlorures ou bicarbonates	Processus lent et nécessité de régénérer le charbon fréquemment
Extraction solvant	Très performant	Utilisation de quantité importante de produits toxiques et inflammables
Membrane Nanofiltre+ osmose inverse	Performant	Nécessité d'adapter les types de membranes à chaque effluent

Tableau 23 : Détails des méthodes possible de recyclage du chrome des effluents de tannerie (83)

Du fait de la composition hétérogène des eaux usées de tannerie, la méthode la plus adaptée et industriellement répandue reste la précipitation par l'oxyde de sodium, on obtient une boue qui est filtrée sur un filtre presse. L'hydroxyde de chrome obtenu est dissout dans l'acide sulfurique,

après avoir ajuster le pH et ajouter la quantité de chrome nécessaire, ce produit peut être réutilisé pour le tannage. La figure 37 illustre ce procédé. Cette méthode a montré une efficacité importante avec la récupération de plus de 90 % du chrome des effluents. Malheureusement, cette solution entraîne l'utilisation d'une grande quantité de produits chimiques supplémentaires qui se retrouvent dans les TDS déjà problématiques. De plus, le tanin de chrome obtenu par cette méthode contient tellement de substances protéiques, de graisses et autre contaminants qu'il est difficile de l'utiliser pour produire des cuirs de grande qualité. Cette méthode entraîne donc souvent la mise en décharge de déchets de chrome solides, ne résolvant en rien la problématique initiale.

A ce jour, beaucoup de recherches sont en cours dans le but d'obtenir un procédé de recyclage écologique de qualité et économiquement acceptable mais il y a peu d'aboutissement industriel.

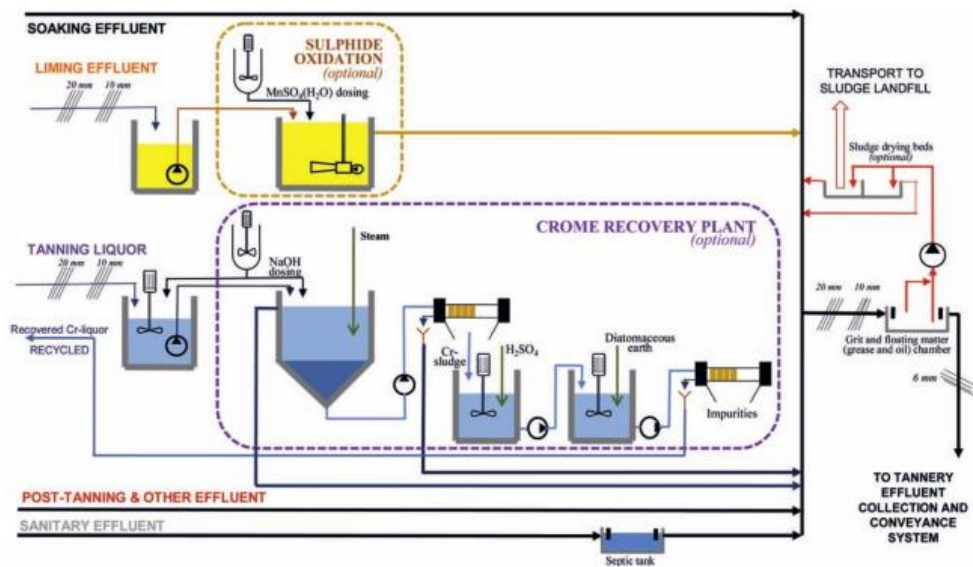


Figure 37 : Schéma de principe d'un système de recyclage du chrome par précipitation (69)

Devant la difficulté actuelle d'une part d'obtenir des cuirs sans chrome de qualité et économiquement compétitifs, et d'autres parts de recycler le chrome en amont, de nombreuses études se tournent sur la possibilité de retraitement des boues pour éviter leur enfouissement/incinération. De nombreuses solutions ont été testées à l'échelle laboratoire ou industrielle :

- Traitements biologiques : compostée, digestion anaérobie, fermentation... (84)
- Traitement thermiques : incinération, vitrification, pyrolyse...
- Fabrication de matériaux (briques, routes...)

Certaines de ces méthodes sont semblables aux traitements des déchets solides et seront développées par la suite. On ne peut pas s'avancer aujourd'hui sur le fait qu'une de ces solutions soit totalement satisfaisante. Toutefois, on peut noter l'exemple performant du regroupement de tanneries de Santa Croce en Italie qui a mis en place un vaste réseau de retraitement des eaux et des boues assurant un recyclage de bonne qualité du chrome pour une réutilisation en tannage d'une part, et le traitement des boues (séchage et stabilisation) puis leur transformation. Le produit final obtenu est par exemple un granulé (réalisé par frittage) qui est mélangé à du carbonate de calcium pour réaliser des composés HSC (High-strength concrete) ou HBC (High Belite Portland concrete). Le premier est utilisé pour la réalisation de ciments, le second rentre dans la composition de l'asphalte. (85,86)

III.2.2 Les déchets solides

Les déchets solides de tanneries interviennent à plusieurs étapes du process. Nous détaillerons ici les déchets provenant des étapes comprises entre la peau brute et la peau tannée (wet-white / wet-blue). Les boues issues du traitement des eaux usées ayant été traitées précédemment ne seront pas abordées. (87–89)

- Les poils : ce déchet est la résultante d'un épilage par immunisation, sans dissolution des poils. Il n'est donc pas systématique et ne sera pas traité ici.
- Déchets d'écharnage : L'écharnage est une opération visant à racler l'envers de la peau pour ôter les chairs et les tissus gras non utilisables. Cette opération a lieu traditionnellement sur la peau en « tripe », après épilage/pelage mais elle peut être réalisée sur peau fraîche également.
- Chutes peau en tripe : Afin d'assurer correctement les opérations mécaniques, certaines parties sur le contour de la peau sont ôtées. De plus, la partie inférieure de la refente se retrouvera en déchet.
- Chutes peau tannée : De la même manière que sur les peaux en tripes, certaines parties du contour de la peau sont « nettoyées » pour éviter des dysfonctionnements dans les étapes suivantes. La partie inférieure de la refente sur wet-blue/wet-white, si elle n'est pas exploitable, partira en chute.
- Dérayures : Lors de l'étape de dérayage réalisée sur wet-blue/wet-white pour l'ajustement de l'épaisseur, des copeaux de cuir nommés « dérayures » sont produits.

Le tableau 24 présente les quantités moyennes de déchets solides générées pour une tonne de peaux brutes (process tannage chrome).

Nature du déchet solide	Quantité (kg)
Chutes peau brute ou tripe	40
Déchet d'écharnage	120
Chutes wet-blue	30
Refendage wet-blue	65
Dérayures wet-blue	95

Tableau 24 : Nature et quantité des déchets solides générés durant le process pour une tonne de peaux brutes (90)

Les pratiques pour ces déchets solides varient beaucoup d'un pays à un autre et même d'une tannerie à l'autre. La figure 38 illustre par exemple les taux de recyclage moyens établis sur un ensemble de tanneries en Italie et en Espagne de déchets solides.

	SPAIN		ITALY	
	landfill disposal	recovery	landfill disposal	recovery
Hair	100	0	100	0
Fleshings	5.1	94.9	0.6	99.4
Untanned trimmings	30.9	69.1	2.0	98.0
Shavings	7.0	93.0	2.0	98.0
Tanned trimmings	30.9	69.1	2.0	98.0

Figure 38: Pourcentage de mise en décharge/recyclage des principaux déchets solides en Italie et en Espagne, 2005. (91)

Toutefois, au niveau mondial, seule une part assez faible des déchets solides est recyclée, le reste est enfoui ou incinéré. Même dans des conditions optimales de mise en décharge, la part d'émission CO₂ liée aux déchets de cuir reste importante. La figure 39 présente quelques ordres de grandeurs tout en

sachant que ces valeurs peuvent être dix fois plus importantes selon la gestion et la technologie du site de traitement.

Waste	CO ₂ kg/t
Putrefied hides / skins	624
Raw trimmings	624
Salt	624
Hair (pasting)	373
Lime sludge	455
Lime splits	624
Fleshing	624
Wet blue trimmings	221
Chrome splitting (bovine)	221
Chrome shavings	221
El/crust shavings*	221
Buffing dust*	221
Dyed trimmings*	221
Sludge (35% dry matter)	455

Figure 39 : Estimation des émissions de CO₂ des déchets solides de tannerie sur un site de traitement optimisé.(62)

Dans tous les cas, les déchets avant et après tannage sont séparés et traités différemment. L'impact environnemental est très différent entre les déchets avant tannage qui s'assimilent à des déchets organiques classiques et les déchets tannés pour la plupart au chrome, qui peuvent s'avérer toxiques dans les sols ou lors de l'incinération.

Il est donc fréquent que des réseaux de recyclage soient bien établis pour les déchets avant tannage et la production de gélatine en est le principal débouché. En revanche, les voies de recyclages des déchets de cuirs chromés sont restreintes et restent encore à développer. La plupart des recyclages pratiqués aujourd'hui font appel à des traitements chimiques ou thermiques lourds n'ayant pas un impact environnemental négligeable.

i. Cas des déchets avant tannage (peau brute et tripe)

Déchets d'écharnage :

Production de biogaz : Les déchets de tanneries non tannés peuvent être associés avec les déchets d'élevage et les déchets domestiques pour produire du méthane. Des usines fonctionnant sur ce principe existent au Danemark et en Suède.

Recyclage des protéines et des graisses : Ce recyclage est possible par deux voies, une hydrolyse (par catalyse acide ou alcaline) ou par digestion enzymatique à 35 °C. Suite à cette opération, l'émulsion obtenue est chauffée à minimum 50 °C pour séparer le gras, les protéines et l'eau en différentes phases. Ces réactions produisent des gaz toxiques qui doivent être traités. Un autre process existe par l'emploi

du peroxyde d'hydrogène et de l'acide sulfurique à 35-40 °C. Pour un rendement économiquement viable, il est nécessaire de traiter au moins 10 tonnes par jour quel que soit le procédé. La résultante de ce recyclage peut être utilisée comme composants de nourriture animale ou comme fertilisant.

Compostage : les déchets d'écharnage associés correctement avec d'autres composés et avec une aération conviennent bien à la réalisation de compost.

Déchets de refente et chutes en tripe :

Production de gélatine : cette production reste la plus intéressante option de recyclage pour les refente en tripe. La gélatine soluble est extraite par une série de bains d'eau chaude sous contrôle du pH. Différentes étapes de purification, déminéralisation, concentration et stérilisation sont nécessaires avant le séchage final. La gélatine est utilisée par les industries agroalimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques. La gélatine de moins bonne qualité a des applications industrielles (adhésifs...).

Boyau artificiel (pour charcuterie : saucisses...) : Certaines entreprises spécialisées utilisent les déchets de tripe pour la fabrication de boyau artificiel de grande qualité. Dans ce cas, des restrictions sont appliquées et suivies directement au niveau de la rivière en tannerie.

Nourriture pour chien : Les déchets de tripe peuvent être séchés et moulés en différentes formes afin de réaliser des friandises à ronger pour chien.

Compostage : Riche en azote et faible en carbone, les déchets de tripe se compostent rapidement.

ii. Cas des déchets après tannage végétal et synthétiques/organiques

Les déchets des cuirs tannés végétal ou organique ne contiennent pas de chrome et posent donc moins de problème. Ils sont privilégiés pour la fabrication de syndermes. Ils sont également couramment employés comme fertilisants après un traitement thermique ou par un procédé de fermentation humide. En revanche du fait des groupements phénoliques des tanins végétaux comme des tanins organiques auxiliaires, certains traitements ne sont pas possibles, comme la dégradation permettant la production de biogaz.

iii. Cas des déchets après tannage peau wet-blue

Synderme : Plusieurs entreprises fabriquent des « plaques » de cuir reconstituées à partir de déchets de dérayage et de refente de cuirs au chrome, synthétique et végétal. Toutefois, les critères de sélection sont minutieux, privilégiant le « mono-produit » pour permettre la régularité du produit fabriqué. Les fibres de cuir sont mélangées avec un latex, après coagulation, le mélange est pressé et séché. Le produit obtenu est en plaques ou en rouleau continu. Il est utilisé en renfort dans l'industrie de la maroquinerie.

Hydrolyse chimique : Ce traitement s'effectue avec le la magnésie dans de l'eau bouillante, 50 % de la gélatine peut être extraite de cette façon et utilisée pour des applications industrielles. Un déchet de chrome résulte du traitement et peut être recyclé en liqueur de chrome. Les autres agents alcalins, chaux et hydroxyde de sodium sont extraits et réemployé dans l'industrie.

Traitement thermique : Plusieurs études ont montré que le chrome du cuir après traitement thermique peut être transformé en un composé contenant approximativement 50 % d'oxyde de chrome, similaire à celui de la chromite de sodium à l'origine de l'industrie du chrome.

Traitement enzymatique : la digestion enzymatique des dérayures résulte en un hydrolysats protéinique de valeur et une boue chromée. L'hydrolysats est utilisable comme agent de retannage, comme stabilisant des mousses, dans l'industrie du bois aggloméré et du gypse. La boue de chrome peut être réutilisée pour la production de sulfate de chrome. Ce type de process est en place à l'échelle industrielle en République Tchèque et aux USA.

Fabrication de briques : le mélange d'une quantité limitée de dérayures avec de l'argile permet de fabriquer des briques pour le bâtiment. Ce type de production est en place en Amérique du Sud.

D'une manière générale, les déchets de cuir tanné peuvent être abordé plus globalement au niveau de leur recyclage. En effet, des problèmes similaires vont se poser tout au long de la chaîne, que ce soit les déchets de cuir en tannerie post-tannage, les déchets liés à la fabrication des articles en cuir et finalement les articles eux-mêmes en fin de vie. La filière souffre aujourd'hui d'un manque de voies de recyclage économiquement et écologiquement viables. La figure 40 illustre les déchets de cuir et leurs débouchés.

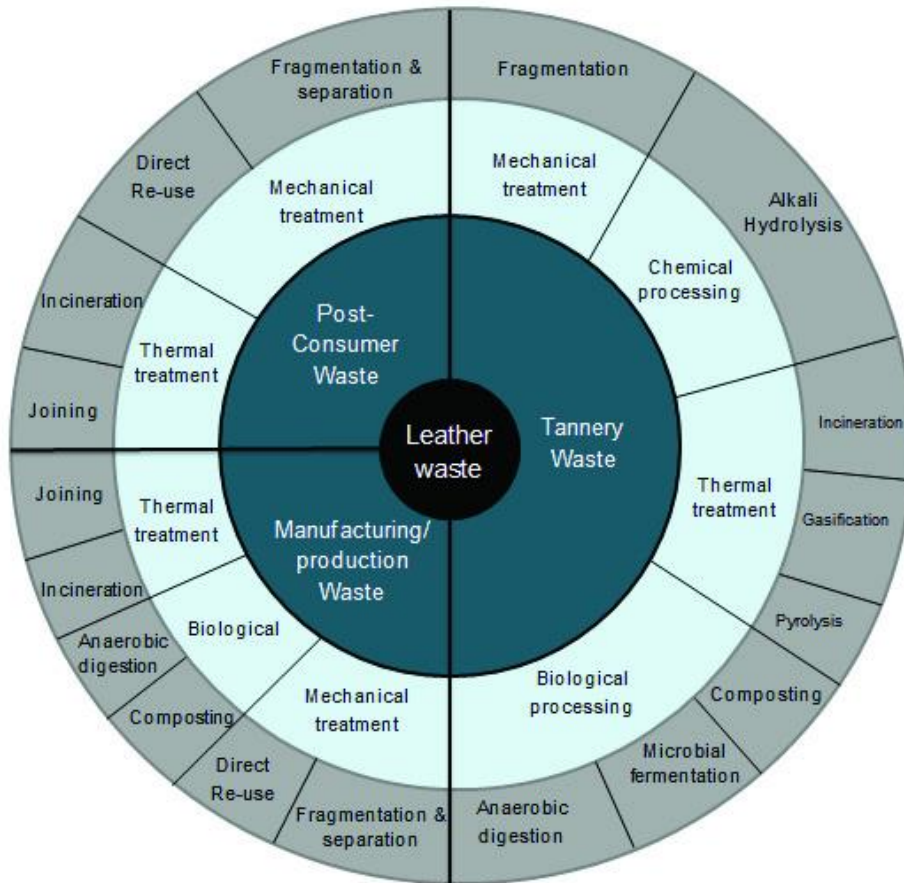


Figure 40 : Les déchets solides de la filière cuir et leurs débouchés (92)

iv. Biodégradabilité du cuir

Devant la difficulté de recyclage du cuir tanné, et la pratique répandue de l'enfouissement, des études de biodégradabilité du cuir ont été faites. Il est à rappeler toutefois que l'ensemble du procédé de tannage a pour but l'imputrescibilité de la peau et va donc à l'encontre d'une biodégradabilité...

Il convient au préalable de définir le terme de dégradabilité. La «biodégradation» est un processus par lequel une matière est décomposée par des microorganismes et désagrégée en éléments plus simples. La biodégradation peut se produire dans un milieu riche en oxygène (biodégradation aérobie), on obtient alors du CO₂, de l'eau et de la biomasse, ou dans un milieu pauvre en oxygène (biodégradation anaérobie), on obtient alors du CO₂, du méthane et de la biomasse. Le «compostage» est une biodégradation améliorée, réalisée dans des conditions contrôlées et essentiellement caractérisée par une aération forcée et une production naturelle de chaleur résultant de l'activité biologique à l'intérieur de la matière. Le compost ainsi obtenu contient des nutriments utiles et peut servir d'amendement du sol. En théorie, la quasi-totalité des matières finissent par subir une biodégradation, même à l'air libre, mais certaines seulement au terme de plusieurs centaines d'années, voire davantage.

Plusieurs normes existent pour évaluer la biodégradabilité. Les normes ISO 16929 et ISO 20200, généralement utilisées pour les plastiques, permettent de déterminer le degré de désintégration du cuir dans des conditions de compostage définies, lors d'un test à l'échelle pilote ou en laboratoire (93,94). Les résultats de ces expériences sur le cuir indiquent une biodégradation relative pour tous les types de cuir, avec un temps couramment cité allant de 0,05 à 45 ans. Le type de tannage, la composition de la finition et l'épaisseur influencent la désintégration du cuir. Plusieurs études mettent en avant une meilleure dégradation des cuirs tannés synthétiquement, bien que le cuir au chrome présente des résultats relativement bons. En revanche, le cuir tanné végétal nécessite un temps plus long pour se désintégrer. (76,95–97).

Il existe une norme spécifique au cuir, l'ISO 20136, qui repose sur la détermination de la dégradabilité par les micro-organismes via la libération de CO₂ (98). Cependant, un aspect important de la biodégradabilité est la qualité du compost obtenu. Par exemple, dans l'industrie du plastique, la norme EN 13432 exige que les matériaux ne contiennent pas d'éléments tels que le chrome (99). La norme ISO 18763 évalue les effets toxiques des polluants sur la germination et la croissance précoce des plantes supérieures, mais aucune donnée n'est actuellement disponible pour le cuir (100). De nouvelles études sur la biodégradabilité sont en cours, et de nouvelles données seront fournies dans les années à venir (101,102).

III.2.3 Les émissions dans l'air

Les émissions directes dans l'atmosphère au niveau de la tannerie sont discutables, mais néanmoins la pollution olfactive est présente, il y a donc bien quelques émissions...

Plusieurs produits chimiques peuvent se retrouver dans l'atmosphère durant le process de tannerie. Dans la partie humide, il pourra y avoir de l'ammoniaque, du sulfure d'hydrogène... Ce dernier, très toxique est surveillé de près comme nous l'avons déjà abordé. Pour la partie finissage, d'autres composés problématiques peuvent être présents comme les isocyanates et certains solvants organiques. A noter également que le système de pulvérisation du finissage peut engendrer une émission dans l'air de composés organiques qu'il convient de stopper par l'utilisation de filtres adéquats dans les cabines d'application. On retrouvera également des poussières contenant du chrome lors des opérations de dérayage ou de ponçage.

Les émissions indirectes liées à l'utilisation de l'énergie électrique surpassent généralement les émissions directes. Il arrive également que certaines tanneries possèdent en interne un système de production d'énergie à l'origine d'émissions dans l'air.

III.3. Synthèse des entrants et sortants directs du système

Le processus de tannage se caractérise par l'utilisation d'eau, de produits chimiques, d'énergie pour transformer des peaux brutes en cuir et génère des eaux usées avec leurs boues, des déchets solides et quelques émissions dans l'air. La nature des produits chimiques a une influence importante sur l'ensemble du processus. Toutefois, même si l'on se focalise sur le chrome comme agent tannant, on constate que de grandes variations existent en fonction des tanneries et il est donc indispensable de les prendre en compte dans une analyse qui se veut globale.

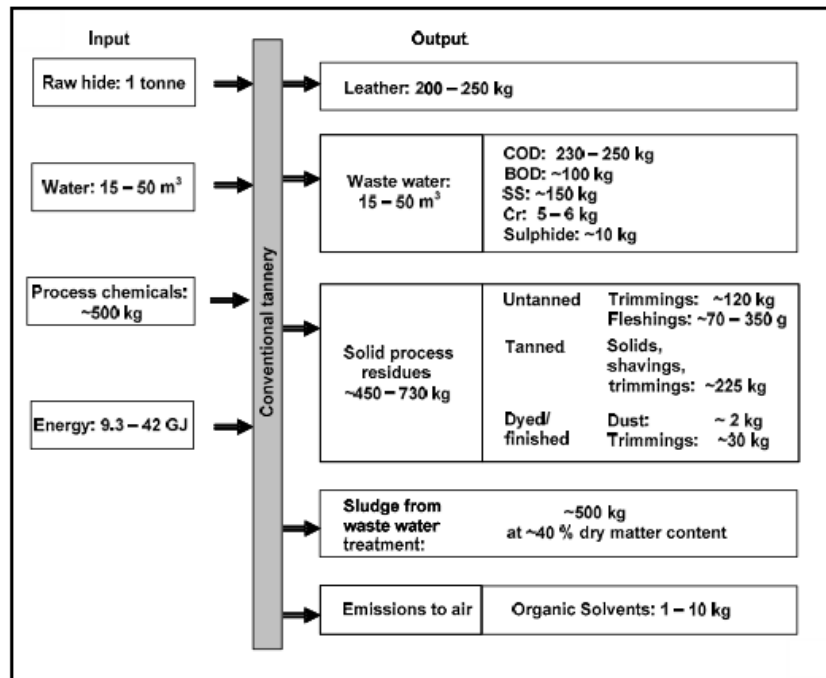


Figure 41 : Aperçu des entrées/sorties de fabrication pour un procédé classique (chrome) (63)

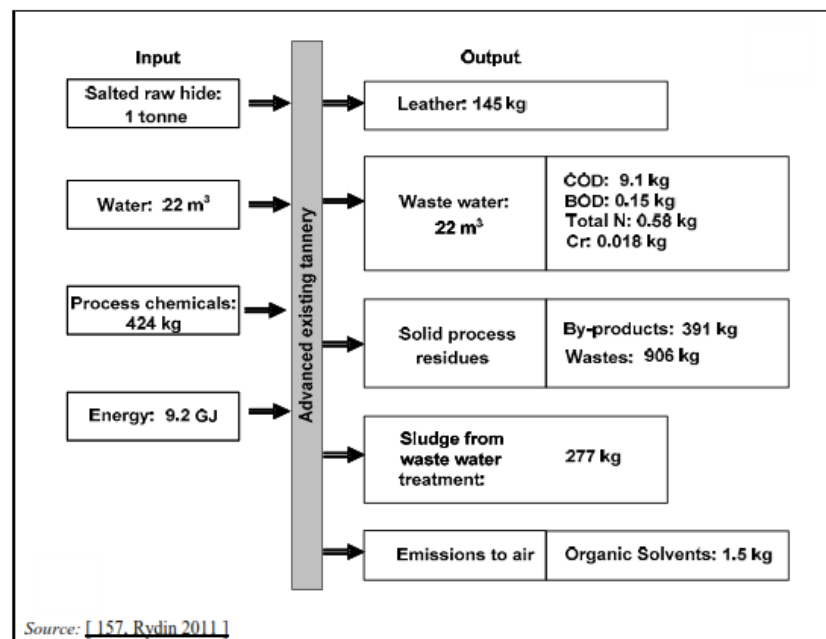


Figure 42 : Aperçu des entrées/sorties de fabrication pour un procédé avancé (chrome) (63)

Ainsi les figures 41 et 42 représentent les entrants et sortants moyens de la fabrication du cuir au chrome entre un procédé dit « standard » et un procédé dit « avancé ». Les principales différences se trouvent dans l'utilisation d'un bain de tannage court ou long, l'adaptation des températures et pH (par le biais d'équipements modernes), le remplacement des produits solvantés pour le finissage, les traitements des eaux usées avec ou sans recyclage du chrome, la mise en place de filières de recyclage des boues et déchets solides...

IV. L'ACV : L'Analyse de Cycle de Vie

Au cours des dernières décennies, différentes méthodes d'évaluation environnementale ont été développées. On peut citer les Analyses de Flux de Matières (AFM) qui visent uniquement la réalisation d'un bilan de flux. Il existe en parallèle des approches comme l'emprunte ou Bilan Carbone (BC). Toutefois, la principale limite de ces approches est de rester monocritère. Ainsi, les impacts environnementaux ne peuvent se résumer à une seule dimension au risque d'entraîner un transfert de pollution. Par exemple, les tannins alternatifs au chrome peuvent améliorer l'impact lié aux effluents contenant des métaux lourds mais peuvent à l'inverse, avoir un impact sur les ressources naturelles (déforestation) ou l'énergie à mettre en œuvre (émission de dioxyde de carbone) pour les extraire ou leur utilisation en tannerie.

La méthode analytique de l'Analyse de Cycle de Vie (ACV) se distingue par son caractère multicritère. Elle a bénéficié à la fois de travaux théoriques et d'applications destinées aux acteurs des différents secteurs économiques dont le cuir. Dans ce mémoire, l'approche ACV servira de base aux travaux.

IV.1. Les normes

Le tableau 25 illustre les différentes normes internationales ISO dédié à l'environnement.

« Plan » Plannifier		« Do » Réaliser		« Check » Vérifier		« Act » Agir	
ISO 14 001 2015	Systèmes de management environnemental -- Exigences et lignes directrices pour son utilisation	ISO 14040 2006 ISO 14044 2006	Management environnemental — Analyse du cycle de vie Principes et cadre — Amendement 1 Exigences et lignes directrices — Amendement 2	ISO 14015 2001	Management environnemental — Évaluation environnementale de sites et d'organismes (EESO)	ISO 14 020 2000	Étiquettes et déclarations environnementales — Principes généraux
ISO 14 004 2016	Systèmes de management environnemental -- Lignes directrices générales pour la mise en application	ISO 14047 2012	Management environnemental — Analyse du cycle de vie — Exemples illustrant l'application de l'ISO 14044 à des situations d'évaluation de l'impact	ISO 14 031 2013	Management environnemental — Évaluation de la performance environnementale — Lignes directrices	ISO 14021 2016	Marquage et déclarations environnementaux — Autodéclarations environnementales (Étiquetage de type II)
ISO 14 005 2019	Systèmes de management environnemental — Lignes directrices pour une approche souple de la mise en œuvre par phases	ISO 14048 2002	Management environnemental — Analyse du cycle de vie — Format de documentation de données	ISO 19011 2018	Lignes directrices pour l'audit des systèmes de management	ISO 14024 2018	Labels et déclarations environnementaux Délivrance du label environnemental de type I /Principes et procédures
ISO 14 050 2009	Management environnemental — Vocabulaire	ISO 14049 2012	Management environnemental — ACV — Exemples illustrant l'application de l'ISO 14044 à la définition de l'objectif et du champ d'étude et à l'analyse de l'inventaire			ISO 14025 2006	Marquages et déclarations environnementaux — Déclarations environnementales de Type III Principes et modes opératoires
		ISO 14067 2018	Gaz à effet de serre — Empreinte carbone des produits — Exigences et lignes directrices pour la quantification	ISO 14064 2019	Gaz à effet de serre — Partie 3: Spécifications et lignes directrices pour la vérification et la validation des déclarations		

Tableau 25 : Normes internationales « ISO 14000 family » (103)

Trois organisations sont à l'origine impliquées dans le développement des ACV :

- L'Organisation Internationale de Normalisation (ISO)
- La Société de Toxicologie Chimie Environnementales (SETAC) (104)
- Le Programme des Nations Unis pour l'Environnement (PNUE).

Au cours des trente dernières années, l'ISO a publié de très nombreuses normes traitant d'aspects environnementaux. Elle a notamment édité la série ISO 14 000 touchant aux systèmes de management environnemental. (103). Dans cette série, les normes ISO 14 040 et suivantes traitent plus particulièrement de l'analyse du cycle de vie. La première ISO 14040 établit les lignes directrices pour la pratique d'ACV, l'ISO 14044 détaille les étapes d'inventaire, d'évaluation de l'impact et d'interprétation. Les normes 14047 et 14049 fournissent des exemples d'application alors que la norme 14048 documente le format de transfert des données.(105, 106)

IV.2. Principes (107–110)

L'analyse du Cycle de vie (ACV) évalue l'impact environnemental d'un produit, d'un service ou d'un système en relation à une fonction particulière et ceci en considérant toutes les étapes de son cycle de vie. Cet outil est avant tout employé pour comparer les charges environnementales de différents produits, processus ou systèmes entre eux, ainsi que les différentes étapes du cycle de vie d'un même produit.

Suivant la définition de la SETAC (Société de toxicologie et chimie environnementales) et de l'ISO (14044), l'analyse du cycle de vie s'effectue en quatre phases illustrées sur la figure 43 : La définition des objectifs et du système, l'inventaire des émissions et des extractions, l'analyse de l'impact, l'interprétation. La définition des objectifs du système permet de poser le problème, de définir les objectifs et le champ de l'étude. Cette phase détermine une série d'éléments cruciaux : la fonction du système, l'unité fonctionnelle à laquelle les émissions et les extractions seront ensuite rapportées. Elle définit également les limites du système considéré.

L'inventaire des émissions et des extractions quantifie les émissions polluantes dans l'air, l'eau et le sol ainsi que les extractions des matières premières renouvelables. Elle détermine également l'utilisation des sols nécessaire pour la réalisation de la fonction du système.

L'analyse de l'impact environnemental évalue l'impact sur l'environnement des émissions et extractions inventoriées dans la phase précédente.

L'interprétation permet aussi bien d'interpréter les résultats obtenus dans chacune des phases précédentes que d'évaluer les incertitudes. L'incidence des limites de l'ACV et des hypothèses effectuées est analysée de manière critique.

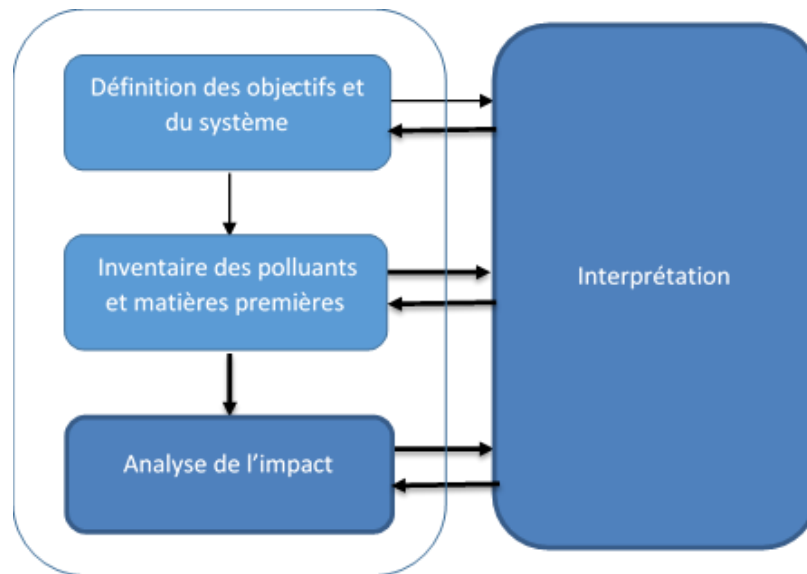


Figure 43 : Phases de l'Analyse du Cycle de Vie (107)

IV.2.1 Définition des objectifs du système

Il est indispensable de définir l'objectif de l'étude ainsi que son champ. Pour cela, on définit l'application envisagée (information, comparaison d'alternatives, réglementation, développement de nouveaux produits...) et le public concerné (consommateurs, industriels producteurs, gouvernements...). Pour le champ de l'étude, il faut définir très précisément le système à étudier :

- La fonction du système : dans le cas d'une analyse comparative, elle doit être commune aux différentes alternatives comparées ; elle permet de déterminer l'unité fonctionnelle et les limites du système.
- Les limites du système : sont inclus dans les limites tous les processus nécessaires à la réalisation de la fonction du système. Dans le cas d'une analyse comparative, les étapes identiques dans les différents scénarios peuvent être exclues à conditions que les flux de référence affectés par ces processus soient strictement égaux.
- L'unité fonctionnelle : Référence à laquelle tous les flux de l'inventaire sont rapportés, elle quantifie la fonction du système sur la base de laquelle les scénarios sont comparés. Elle doit être mesurable et additive.

IV.2.2 Inventaire des polluants et matières premières

Il s'agit de la description quantitative des flux de matières, énergies et polluants qui traversent les limites du système. Dans notre cas, l'approche par processus sera utilisée :

- Etablissement de l'arbre des processus regroupant l'ensemble des modules unitaires de base constitutifs du système
- Détermination dans un inventaire de production des entrants et des émissions directes (flux élémentaires) pour chaque processus unitaire de base
- Recherche des données d'émissions et d'extractions liées aux entrants

Les émissions et extractions totales sont calculées en sommant les flux élémentaires directs et les extractions indirectes liées aux entrants (rapportés à l'unité fonctionnelle). La qualité des données est essentielle pour la validité de l'ACV. Celles-ci peuvent provenir de bases de données, de questionnaires auprès des entreprises, de mesures in situ...

Il paraît donc important de faire la distinction entre différents types de données. Tout d'abord, on distingue d'une part les données primaires (spécifiques au système étudié) qui sont contenues dans des bases de données propres à l'entreprise (système ERP, PLM...etc), dans des documents internes ou obtenues directement par mesures in situ. Ces données ont l'avantage de refléter au plus près la réalité de l'entreprise. D'autre part, les données secondaires (génériques, c.-à-d. pas spécifiques au système étudié) sont contenues dans des bases de données d'inventaire ACV. Par exemple, la base de données Ecoinvent contient plus de 2500 processus organisés autour de métadonnées et de quatre champs (nom, unité, localisation, et précision s'il s'agit ou non d'un processus d'infrastructure). Cependant, la plus grande prudence est requise lorsqu'on utilise ces données car elles ne sont valides que pour une zone géographique spécifique et pour une période définie.

Ensuite, on distingue les données de premier plan par opposition aux données d'arrière-plan. Les données d'avant-plan regroupent toute donnée directement en lien avec l'étude (donnée issue d'un système d'information (SI), de statistiques nationales ou d'estimations). Les données d'arrière-plan font référence à toutes les données qui ont été nécessaires pour modéliser l'ensemble de la chaîne d'approvisionnement (du berceau à la barrière) du processus d'avant-plan. Ces données peuvent être disponibles sous forme désagrégées, comme la plupart des données dans la base de données Ecoinvent ou sous forme agrégées, comme par exemple la production de viande).

En ce qui concerne les bases de données, on distingue deux types:

- Les bases de données généralistes : Elles regroupent des informations générales sur les flux entrant et sortant liés au cycle de vie de nombreux produits et peuvent donc être utilisées pour n'importe quel type d'activités

Exemples de bases de données généralistes :

- Ecoinvent : actuellement, la plus utilisée parmi les bases de données généralistes. C'est une base de données très complète et payante. Elle est incluse dans Simapro.
- Gabi : également très utilisée notamment avec le logiciel GaBi, où elle est incluse. Elle est complète et payante.
- ELCD : réalisée en partenariat avec des fédérations d'industriels en Europe, et développée par la Plateforme Européenne sur l'Analyse du Cycle de Vie, entièrement gratuite, avec un format harmonisé, l'ELCD réunit un grand nombre de données de qualité. Bien que toujours disponible, elle n'est plus incrémentée directement depuis le 29 juin 2018. En effet, son remplacement progressif a été amorcé avec le lancement du Life Cycle Data Network (LCDN) en février 2014. A l'origine prévu pour regrouper l'ensemble des données des ACV de qualité réalisées par différentes organisations reconnues gouvernementales ou non, industries, groupes de recherche ou consultants, elle a également pour vocation de regrouper et partager tous les lots de données. (<https://eplca.jrc.ec.europa.eu/LCDN/> et <https://eplca.jrc.ec.europa.eu/ELCD3/>)

- Les bases de données spécifiques : Elles ne traitent que des données d'un secteur particulier

Exemple de bases de données spécifiques :

- Agrifootprint: base de données spécifique à l'agriculture et aux produits alimentaires. Développée en 2014, elle est régulièrement mise à jour par Blonk Consultants, organisation basée en Hollande. (<https://www.agri-footprint.com/>)

Dans un processus industriel, il n'est pas rare d'observer un système à produits multiples. Il faudra donc allouer les charges entre le produit étudié et les autres coproduits. On parle alors d'allocation d'impacts.

Dans le cas du cuir, du fait que la peau soit un coproduit de la viande, on peut trouver des analyses attribuant une allocation de l'impact de l'agriculture-élevage au cuir.

IV.2.3 Analyse de l'impact

Suite à l'inventaire, il s'agit de classer et caractériser les émissions en fonction de leur impact environnemental. En effet, les catégories d'impact sont nombreuses (gaz à effet de serre, santé humaine, toxicologie aquatique & terrestre...) et plusieurs méthodes coexistent.

A la fin de la phase d'inventaire, le praticien a recueilli l'ensemble des extractions de ressources et d'émissions vers l'environnement associées à la réalisation de l'unité fonctionnelle. Lors de l'analyse des impacts environnementaux, ces flux, dont le nombre peut atteindre plusieurs milliers, sont convertis en un nombre restreint d'indicateurs traduisant les impacts de l'unité fonctionnelle sur l'environnement (schématisés Figure 44 sur l'exemple de la combustion de carburant).

Cette étape permet de rendre lisible les résultats d'inventaire et de les traduire dans des grandeurs exprimant des modifications potentielles de l'environnement. Leur communication est grandement facilitée par un nombre restreint d'indicateurs (contrairement à la communication de résultats détaillant chaque catégorie d'impacts intermédiaires). Ceci est contrebalancée par davantage d'incertitudes, du fait de l'agrégation des résultats des catégories d'impacts.

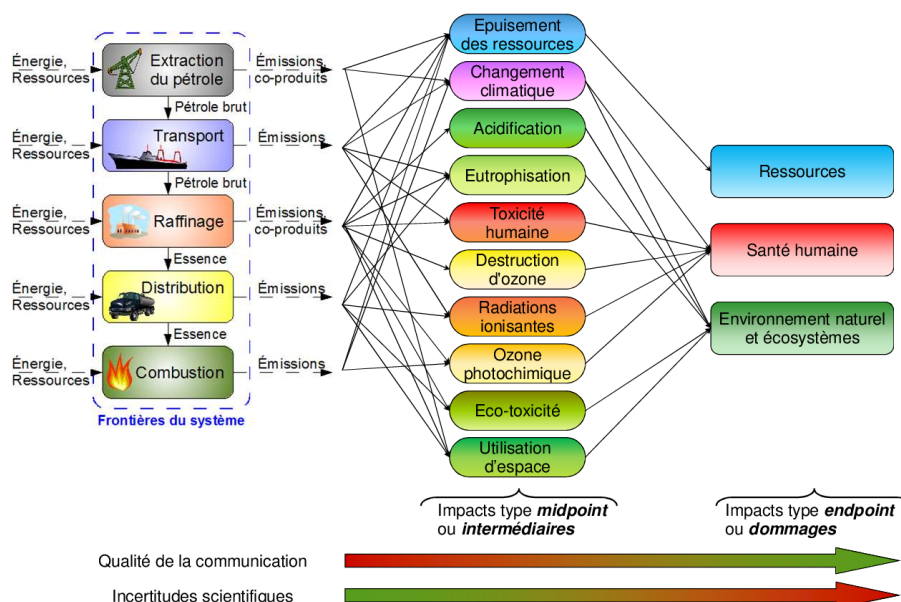


Figure 44 : Structure de l'analyse d'impact, application à la combustion de carburant (108)

D'après le cadre méthodologique défini par les normes ISO, trois étapes sont essentielles dans l'analyse d'impact. La première est le choix des catégories d'impact et des indicateurs associés. D'après la norme (ISO 14044 2006), les principaux critères de sélection sont :

- la complétude : l'ensemble des impacts environnementaux pertinents vis à vis du système étudié doit être pris en compte.
- la non-redondance : les catégories d'impacts se doivent d'être les plus indépendantes possibles.
- la validité : les modèles de caractérisation des impacts doivent être acceptés et reconnus scientifiquement.

Une fois les catégories d'impact choisies, une deuxième étape consiste à catégoriser chaque donnée d'inventaire par catégories d'impacts. Par exemple, le méthane a des effets à la fois sur le changement

climatique et sur la formation de molécules photo-oxydantes. Il faut donc tenir compte de l'ensemble de ces effets.

Enfin, une dernière étape a lieu : la caractérisation intermédiaire (dite midpoint). Au cours de cette étape, les émissions et extractions sont pondérées au sein de chaque catégorie intermédiaire auxquelles elles contribuent, grâce à des facteurs de caractérisation intermédiaires. Ces facteurs expriment l'importance relative des émissions (ou de l'extraction) de telle substance dans le contexte d'une catégorie intermédiaire spécifique d'impacts environnementaux. Ces facteurs sont modélisés d'une façon scientifiquement valide. Les quantités émises ou extraites sont multipliées par ces facteurs puis sommées dans chaque catégorie intermédiaire pour fournir un score d'impact intermédiaire ;

$$SI_i = \sum_s FI_{\{s,j\}} \times M_s$$

Avec SI_i le score de caractérisation intermédiaire pour la catégorie i , $FI_{s,i}$ le facteur de caractérisation intermédiaire de la substance s dans la catégorie intermédiaire i , M la masse émise ou extraite de la substance s (107). Par exemple, toutes les émissions de gaz à effet de serre peuvent être converties en une émission équivalente de CO_2 , grâce à des facteurs de caractérisation tenant compte du pouvoir radiatif de chacune des substances participant à l'effet de serre. Cet exemple est illustré Figure 45, ainsi que sur l'acidification et l'eutrophisation (avec des pouvoirs acidifiant et eutrophisant exprimés respectivement en équivalent SO_2 et PO_4).

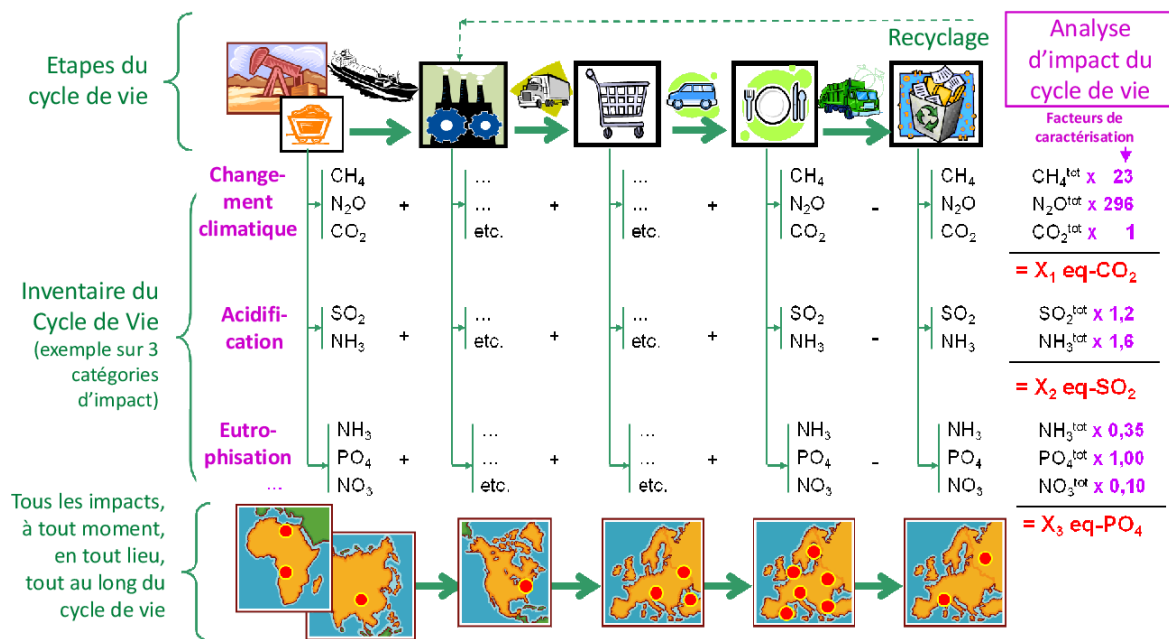


Figure 45 : Principe de la caractérisation dans l'analyse d'impact en ACV appliquée au changement climatique, l'acidification et l'eutrophisation (107)

Dans la pratique, il existe plusieurs méthodes opérationnelles fournissant des valeurs déjà calculées de facteurs de caractérisation et la plupart de ces méthodes peuvent être mises en œuvre à l'aide de logiciels dédiés à la réalisation d'ACV. Concrètement, les praticiens réalisant des ACV n'ont besoin que de choisir les catégories d'impact qu'ils vont évaluer et la méthode d'évaluation qui soit la plus pertinente pour leur cas d'étude. Les phases de détermination des facteurs de caractérisation sont de l'ordre du développement méthodologique et non de la mise en œuvre de l'ACV. Parmi les principales méthodes utilisées en Europe, on peut citer par ordre chronologique les méthodes CML (111), EcoIndicator99 (112), Impact2002+ (113). Plus récemment, des méthodes plus consensuelles ont vu le jour, telles que la méthode ReCiPe (114), la méthode proposée par l'équipe de la commission européenne en charge de

développer l'ACV « International reference Life Cycle Data system », (ILCD 2010)) dont l'évolution plus récente est la méthode Environmental Footprint (EF) et puis la LC-Impact (acronyme de « Life Cycle Impact assessment Methods for improved sustainability Characterisation of Technologies », V5 2016) illustrée en figure 46.(115,116)

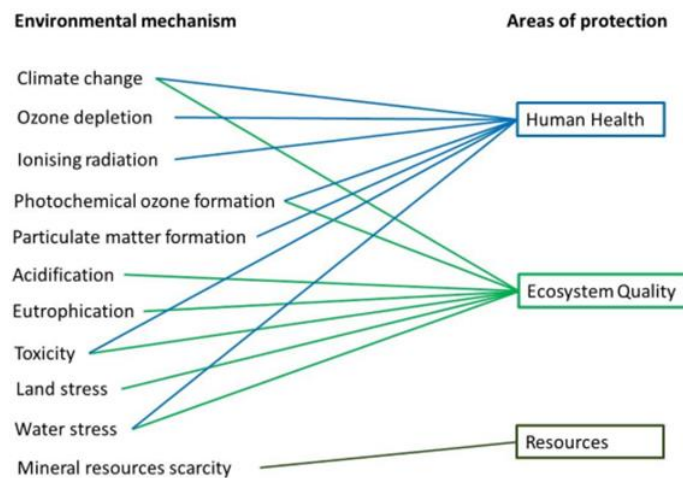


Figure 46 : Vue d'ensemble des mécanismes environnementaux couverts par la méthode LC-IMPACT .
A noter que "ecosystem quality" couvre les écosystèmes terrestres, marins et eaux douces (116)

IV.2.4 Interprétation

Elle a pour but d'identifier les étapes du cycle de vie sur lesquelles il faut intervenir pour réduire judicieusement l'impact environnemental du système et d'analyser en détail les incertitudes. Cette phase doit apporter des informations claires et utilisables pour l'aide à la décision.

IV.3. Logiciels d'ACV

Il existe actuellement plus d'une soixantaine de logiciels dédiés à l'ACV. Ces logiciels permettent de calculer les impacts environnementaux potentiels à partir des données d'inventaire. Le logiciel aide à construire le modèle de cycle de vie du produit et à y associer les processus élémentaires correspondants (117). Les logiciels intègrent plusieurs méthodes d'évaluation et différentes bases de données. La base de données doit être sélectionnée lors de la construction du modèle, la méthode lors du calcul des impacts.

Quelques exemples de logiciels seront décrits ci-après.

- Simapro, est un logiciel d'expertise de référence, adopté par de nombreux pays, il est le logiciel d'ACV le plus utilisé dans le monde. Relativement simple d'utilisation, il requiert toutefois une formation pour un novice. Une douzaine de bases de données sont incluses, ainsi que la plupart des méthodes d'évaluation des impacts. Il est également possible de créer ses propres méthodes. Il a été construit et développé pour répondre complètement aux normes ISO 14040/14044. (118)
- GaBi, logiciel également très utilisé, de la même manière que Simapro, il est fourni avec de nombreuses bases de données et méthodes de calcul d'impacts. Il répond parfaitement aux normes ISO 14040/14044.
- OpenLCA est un logiciel de source libre et gratuit. Le but est de fournir une alternative économique à Simapro et GaBi.

Le tableau 26 établit les principales différences entre les deux logiciels les plus utilisés.

PARTIE 1 - BIBLIOGRAPHIE – CUIR ET ENVIRONNEMENT

Nom	Développeur et diffuseur	Versions / licences	Bases de données (par défaut)	Méthodes de calcul d'impacts
GaBi Parution 1990 Versions: 9.2.1 (2020)	PE International	3 versions coexistent - GaBi 4 : complète - GaBi lite : simplifié - GaBi Dfx : réglementation 4 types de licence - GaBi 4 Academy - GaBi 4 Edu - GaBi 4 lean - GaBi 4 Professional	- PE International de base (données PE, BUWAL, Plastics Europe, ELCD, FEFCO, Eurofer) - PE International extension → 16 modules concernant certains secteurs d'activité -Généralistes : • Environmental Footprint Database v2.0 • Ecoinvent v3 • US Life Cycle Inventory database (secteurs d'activités globaux des USA)	CML 1996, 2001, and 2007 Ecoindicator 95 and 99, Ecological Scarcity Method (UBP), EDIP, ReCiPe Amérique du Nord : TRACI 2 USTox
SimaPro Parution 1990 Versions: 9.6 (2024)	Pre Consultant B.V	Deux versions - Professional - Educational Six types de licence - Expert - Classroom - Compact - Power - Faculty - PhD	- EcoInvent v3.7 (généraliste) - ELCD v3 (plus mis à jour) - Agrifootprint v6.3 (agroalimentaire) - US Life Cycle Inventory database (secteurs d'activités globaux des USA) - Swiss Input/Output database - European and Danish Input/Output - Industry data 2.0 (industry associations: Plastics Europe, World Steel, Alliance for Beverage Cartons and the Environment (ACE), ERASM and International Molybdenum Association (IMOA)) - EF database 3.1	EF Method 2.0 EF Method (adapted) Ecological scarcity 2021 EPD 2018 EPS 2015d/ dx CML-IA baseline & non-baseline EN 15804 + A2 Environmental Prices Amérique du Nord : TRACI 2.1 USEtox 2

Tableau 26 : Comparaison des contenus des logiciel SimPro et GaBi (119,120)

Ces deux logiciels sont reconnus universellement. Une étude de 2009 a tenté de comparer les fonctionnements et les résultats obtenus par les deux systèmes, à base et méthode équivalentes (121). Elle a ainsi mis en évidence les avantages et les inconvénients des deux systèmes. (Comparaison faite sur les versions GaBi 4 et SimaPro 7.1.8). La synthèse est présentée dans le figure 47.

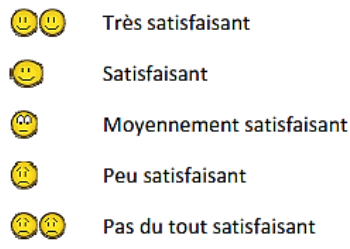
		SimaPro	GaBi		
Installation, licence et coût	Coût	Licence	😊😊	😊😊😊😊	
		Base de données	😊😊	😊😊	
	Flexibilité d'utilisation	😊😊	😊😊		
Fonctionnement	Structure des bibliothèques/bases de données	😊😊	😊😊		
	Contrôle de la qualité de données	😊😊😊😊	😊😊		
	Principe de modélisation (construction arbre des procédés et vérification des bilans matière)	😊😊😊😊	😊😊😊😊		
	Présence de fiches process dédiées	😊😊	😊😊		
	Impacts évités	😊😊	😊😊		
Interface graphique	😊😊	😊😊			
Expression des résultats	Méthodes de caractérisation disponibles	😊😊😊😊	😊😊		
	Visualisation des résultats sur arbre des procédés	😊😊	😊😊		
	Affichage graphique des résultats	😊😊	😊😊😊😊		
	Affichage numérique des résultats	😊😊	😊😊		
	Capacité d'export des résultats	😊😊	😊😊		

Figure 47 : Synthèse avantages-inconvénients SimPro et GaBi (121)

V. *Le cuir & l'environnement*

Le cuir est depuis de nombreuses années régulièrement cité dans les industries dites « polluantes ». Il se retrouve régulièrement dans les classements des 10 industries les plus polluantes au monde. C'était encore le cas en 2016, dans le classement réalisé par la Green Cross Switzerland, où cette industrie apparaissait au rang 4. De ce fait, de nombreuses organisations, sur le plan mondial, européen ou national, ainsi que les acteurs de la filière se mobilisent depuis plusieurs dizaines d'années pour améliorer les pratiques et diminuer l'impact environnemental (cf. figure 48).

V.1. Les organismes

V.1.1 Organismes gouvernementaux

Au cours des trente dernières années, l'ISO a publié de nombreuses normes sur le management de l'environnement, il s'agit de la série « 14 000 ». Celles-ci sont générales et doivent être déclinées à chaque secteur industriel.

L'ONU réalise régulièrement des études sur la tannerie, par le biais de l'UNIDO ou de l'UNEP. UNIDO a pour mission d'aider au développement industriel ses pays membres ainsi que de conseiller et d'accompagner les pays en voie de développement dans l'élaboration de politiques industrielles, la création de nouvelles industries ou l'amélioration d'industries existantes. L'UNEP quant à elle, coordonne les activités des Nations unies dans le domaine de l'environnement et assiste les pays dans la mise en œuvre de politiques environnementales. Ces deux organismes sont à l'origine régulièrement de publications traitant de l'industrie de la tannerie de manière plus ou moins détaillées. L'IPCC, groupe d'experts sur l'évolution du climat ouvert aux membres de l'ONU, est impliqué de manière plus générale sur le calcul des impacts environnementaux, non spécifiques au cuir.

Au niveau européen, la Commission Européenne, intervient à plusieurs niveaux. Elle fait réaliser régulièrement, en général par le JRC, son laboratoire scientifique et technique, des rapports et des guides spécifiques à l'industrie de la tannerie. D'autre part, elle travaille sur l'homogénéisation des critères pour établir l'empreinte carbone et encadre son propre label «EU Ecolabel » qui peut être appliqué à des articles en cuir. De plus, des groupes d'étude de la Commission Européenne travaillent sur les calculs d'impacts et les bases de données nécessaires à la réalisation d'ACV (ILCD). Enfin, la CE est à l'origine de la norme EN 16887:2017, spécifique à l'ACV du cuir et du PEFCR cuir qui seront expliqués paragraphes V.5.1 & V.5.2.

Toujours en Europe, Le Conseil Nordique est un forum de coopération pour les institutions parlementaires des pays nordiques. Il a pour objectif, dans le cadre de la « coopération nordique », de réaliser des tâches que chaque État ne saurait assurer à lui seul. Il regroupe les états suivants : Danemark, Finlande, Islande, Norvège et Suède. Il a mis en place le Nordic Swan Ecolabel applicable entre autres au cuir (voir paragraphe V.4.2).

Enfin, l'OCDE, qui compte 36 pays membres et regroupe plusieurs centaines d'experts, publie fréquemment des études économiques — statistiques, analyses, prévisions et recommandations de politique économique, ainsi que des publications pour l'environnement et la santé. Le cuir fait partie des industries étudiées.

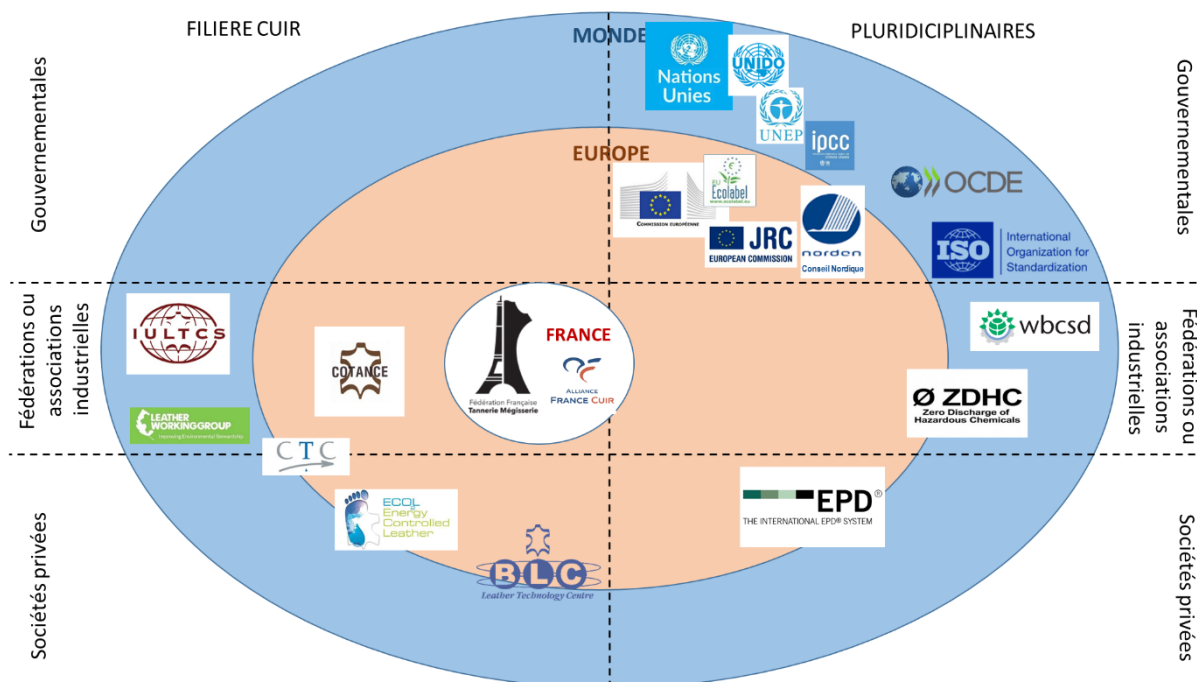


Figure 48 : Schéma des organismes en lien avec la gestion de l'environnement de la filière cuir

V.1.2 Les fédérations et associations industrielles

La filière cuir se caractérise par divers regroupements d'industriels au niveau national, européen ou mondiale. En France, la FFTM représente les acteurs de la transformation de la peau en cuir (tannerie), et L'Alliance France Cuir est l'union interprofessionnelle Française de toutes les organisations professionnelles qui contribuent à la transformation de la peau, à la fabrication, à la production de produits en cuir et à leur distribution. (20 fédérations y adhèrent : élevage, négoce de cuirs et peaux brutes, tannerie-mégisserie, produits chimiques, maroquinerie, chaussure, ganterie et autres fabrications telles que les podos-orthèses et les composants, et la distribution). Au niveau européen, COTANCE est la confédération européenne des associations nationales des tanneurs. Enfin, l'IULTCS est une association au niveau mondiale comprenant plus de 20 pays représentés par le biais d'industriels liés à la transformation de la peau (Tannerie, fabricants de produits chimiques, machines...). L'organisation ISO le reconnaît comme organisme international à activités normatives.

Un autre regroupement d'entreprises spécifique au cuir est le LWG. Ce groupe de travail sur le cuir a été formé en avril 2005 afin de promouvoir des pratiques d'intendance environnementale adaptées et durables dans le secteur du cuir. Il associe des marques, des distributeurs, des fabricants d'articles en cuir, des tanneurs, des fournisseurs de produits chimiques pour le cuir et des experts. Le LWG a ainsi créé un protocole visant à évaluer avec précision la conformité des fabricants de cuir à leurs préconisations environnementales. Le LWG compte plus de 600 entreprises membres, incluant plus de 100 marques majeures de l'habillement et de la chaussure.

En dehors des organismes propres à la filière, certaines autres associations s'intéressent au cuir et vont participer à des publications ou recommandations pour la filière. On trouvera notamment des associations d'entreprises de prêt à porter pour lesquels ces associations permettent des réponses aux attaques perpétrées par des groupements comme Greenpeace... C'est le cas du ZDHC programme qui regroupe des marques de mode, des fabricants et des distributeurs du textile et du cuir. Il a pour vocation d'éliminer à terme les produits toxiques présents dans les articles à destination du grand public. Le WBCSD quant à lui travaille sur un ensemble de sujets relatifs au développement durable, dont le développement, l'énergie et le climat, le rôle des affaires dans la société, l'eau, l'efficacité énergétique

dans les bâtiments et la biodiversité. Parmi ses membres, on trouve près de 200 grandes multinationales actives dans presque tous les secteurs. Les industries de l'habillement et de la chaussure y sont représentées et le cas du cuir y est étudié régulièrement.

V.1.3 Les organismes privés (ou semi-privé)

Un certain nombre d'entreprises participe également à la recherche et au développement d'un point de vue environnemental sur le secteur du cuir.

Eurofins BLC est une société d'audit, de test et de consulting dédiée aux produits chimiques, au cuir, à la chaussure et autres matériaux associés. Elle travaille en collaboration avec le ZDHC pour qui elle a développé le process de certification du « ZDHC approved Chem-MAP® » au niveau de la filière cuir. Elle est aussi à l'initiative du LWG.

Le FILK est un centre de recherche allemand dédié à l'industrie du cuir. En ce qui concerne l'environnement, il a développé un label nommé « ECO₂L certificate ».

EPD International AB, entreprise suédoise, est responsable d'un programme « the International EPD® System », visant à établir des fiches de déclaration environnementale et sanitaire, « Environmental Product Declaration », basées sur la conduite d'ACV transparentes, comparables et vérifiées. A ce jour, leur base de données comporte plus de 1100 EPD concernant une gamme de produits très variée et répartie dans 45 pays. Un guide a ainsi été établi pour le cuir.

En France, le CTC, par le biais de son service environnement dédié, réalise des analyses et des études spécifiques à la filière.

V.2. Les guides de bonnes pratiques

V.2.1 Les « Meilleures Techniques Disponibles » de la CE (63)

La CE publie régulièrement des rapports pour mettre en avant les meilleures techniques disponibles appliquées à une industrie (MTD en français ou BREF « Best Available Techniques Reference Document » en anglais). Ces guides ont pour but d'aider les industries et les pays membres à améliorer leurs procédés dans le but de diminuer l'impact environnemental. Ils sont établis avec l'aide de différents acteurs, dans le cas du cuir, COTANCE joue un rôle majeur. Les conclusions de ces rapports sont ensuite publiées officiellement sous forme de décisions dans le journal officiel de l'Union Européenne et font référence pour l'établissement de restrictions appliquées aux sites industriels. (122)

Le dernier document pour le « Tannage des cuirs et peaux » a été publié en 2013. Si on se focalise sur la partie tannage du process, après avoir listé l'ensemble des possibilités industrielles et leurs avantages/désavantages, les recommandations de la CE reprennent quelques-unes des améliorations de procédés abordés dans le chapitre III :

- Suivi en continu des consommations d'eau et d'énergie.
- Surveillance des effluents avant et après traitement (chrome, DCO, DBO, NH₄,...).
- Privilégier les rinçages à l'eau en bain plutôt que le rinçage en continu (avec renouvellement continu de l'eau « propre »).
- Travailler en bain court plutôt que long
- Augmenter le rendement du tannage au chrome par l'ajustement de la température, du pH et de la vitesse du foulon
- Optimiser le tannage végétal par l'utilisation systématique de foulons et la réalisation d'un prêtannage synthétique favorisant la pénétration des tanins végétaux.

- Améliorer la gestion des déchets solides par l'exploitation de coproduits (collagène...), le recyclage (fertilisant, gélatine, synderme...) ou la production d'énergie.
- Recyclage du chrome des effluents (pour l'industrie du cuir ou une autre industrie)

Le document établit également des indicateurs de performance pour un procédé réalisé suivant les « bonnes pratiques ». Celles concernant le procédé de tannage sont reprises dans le tableau 27.

Consommation d'eau		13 à 18 m ³ par tonne de peaux brutes	
De la peau brute au wet-blue/wet-white			
Consommation d'énergie		< 3 GJ par tonne de peaux brutes	
De la peau brute au wet-blue/wet-white			
Qualité des effluents après traitement			
De la peau brute au cuir fini en mg/L		DCO 200-500	DBO 15-25
Valeurs moyennes mensuelles établis sur la base de 24 échantillons		MES < 35	Azote < 10
		Chrome total < 0,3-1	Sulphure < 1

Tableau 27 : Performances d'un procédé de tannage de peaux de bovin suivant les BAT

V.2.2 Les Recommandations de l'IULTCS

L'IULTCS possède une commission dédiée aux aspects environnementaux de la fabrication du cuir, l'IUE (International Union of Environment Commission). Celle-ci publie et met à jour régulièrement une série de 12 documents sur le sujet. On retiendra notamment le premier chapitre « IUE 1 » qui est un ensemble de recommandations pour une technologie plus propre appliquée à la fabrication du cuir.(123)

Les principales recommandations établies en 2018, en ce qui concerne le tannage sont :

- Le suivi en continu de la consommation d'eau.
- Privilégier les rinçages à l'eau en bain plutôt que le rinçage en continu (avec renouvellement continu de l'eau « propre ») et utiliser les technologies modernes permettant une diminution des bains.
- Réaliser un traitement biologique des effluents afin de pouvoir les réintégrer dans le process.
- La réduction de sel lors du picklage par le recyclage du bain.
- La réalisation d'un pré-tannage sans chrome afin de permettre la refente et le dérayage et la génération de déchets sans chrome plus faciles à traiter. Un traitement réversible est conseillé afin de ne pas altérer les propriétés du cuir au chrome final (utilisation d'aluminium, de titane ou de zirconium). Un pré-tannage de type synthétique est aussi cité comme plus « propre » malgré son irréversibilité.
- Le recyclage direct des bains de tannage (chrome).
- Le recyclage par précipitation du chrome dans les effluents de tannage et sa réutilisation en tannage.
- L'amélioration du rendement de tannage par l'ajustement de la température et le pH.

Le remplacement du chrome par des solutions végétales, synthétiques ou mixtes est abordé mais n'est pas préconisé à ce stade soit car les résultats en termes de cuirs ne sont pas à la hauteur, soit car l'impact environnemental de ces solutions n'a pas été suffisamment étudié.

Le second chapitre IUE 2 traite également de recommandations mais pour la gestion des déchets solides et explore une partie des pistes déjà exposées dans la partie III. D'autres chapitres traitent de la bonne gestion des effluents.

V.2.3 Les rapports de l'ONU : UNEP & UNIDO

L'UNEP a participé à plusieurs études sur la tannerie en région méditerranéenne en se basant sur l'analyse de sites industriels représentatifs en Espagne et au Maghreb. (65) Le but de ces guides, après

un résumé des principaux problèmes environnementaux liés à la fabrication du cuir, est de mettre en avant un ensemble d'actions de prévention de la pollution afin de minimiser l'impact sur l'environnement et la santé. Le rapport se base également sur les MTD de la CE vues précédemment. Les actions sont notamment regroupées en deux catégories : les actions de préventions immédiates nécessitant peu d'investissement et les autres actions permettant d'obtenir un niveau élevé de protection de l'environnement. Le tableau 28 présentent les actions liées aux opérations de tannage.

Actions immédiates recommandées	Actions pour un niveau de protection élevé
<ul style="list-style-type: none"> • Augmenter le rendement du tannage au chrome par l'ajustement de la température, du pH et du bain • Traitement mécanique (séparation, filtrage, écumage) et physico-chimique (oxydation, précipitation...) des eaux usées • Tri des déchets et recyclage des matières organiques non chromées • Gestion des eaux de process (bains courts, lavage par lots...) 	<ul style="list-style-type: none"> • Refendage en tripe (et non wet-blue) : économie d'eau et produits, facilité de recyclage des déchets • Picklage utilisant des alternatives au sel (NaCl) • Recyclage et réutilisation des bains de chrome • Récupération du chrome par précipitation et séparation, réutilisation en tannage • Prétannage à l'aide d'aldéhydes, cuir sans chrome • Tannage végétal précédé d'un prétannage synthétique • Traitement biologique des eaux usées en complément du traitement physico-chimique • Surveillance continue des eaux usées (DCO, DBO, SS, ATK, Ammoniac, chrome, AOX, pH, T°C) • Surveillance continue des consommations de produits chimiques, eau, énergie. • Gestion des eaux pluviales • Réutilisations des eaux usées traitées pour la trempe

Tableau 28 : Actions préconisées par le rapport UNEP pour la tannerie en méditerranéenne

L'UNIDO possède un programme dédié au cuir sous le nom "the Leather Panel". Celui-ci réalise des études et publie des guides de bonnes pratiques, il offre également une assistance technique aux secteurs de l'industrie du cuir, de la chaussure et autres produits en cuir. De nombreuses publications sont donc disponibles sur les vingt dernières années. Un document très complet est notamment paru en 2019 qui traite des aspects environnementaux du cuir, état des lieux et futur de cette industrie : « The framework for sustainable leather manufacture ».(62) Ce document part du constat que les MTD de l'UE sont adaptées essentiellement à l'industrie européenne et pas toujours transposables et que les IUE de l'IULTCS ne sont pas suffisamment détaillés. Il se propose donc d'implémenter ces bases de référence. Il se présente comme une explication des guides cités précédemment mais additionné de synthèses de projets réalisés in situ par UNIDO. Certaines technologies non abordées jusque-là sont ainsi présentées et argumentées, comme par exemple l'emploi de l'énergie solaire.

V.3. Les audits environnementaux

V.3.1 La certification ISO 14001 (124)

La norme ISO 14001 a été publiée dans un premier temps en 1996 pour répondre à la demande du marché et fournir aux entreprises une norme de système de management exigeant un engagement important en termes de conformité réglementaire, de prévention contre la pollution et d'amélioration continue, et pouvant être vérifiée de manière indépendante par une certification tierce partie. Cette norme est unanimement reconnue comme « norme générique des systèmes de management environnementaux » et peut s'appliquer à tous types de structure, petite ou grande, quels que soient ses produits ou ses services.

Les Avantages de la certification environnement ISO 14001 sont une reconnaissance internationale, une homogénéité de la méthodologie d'audit et la possibilité d'intégration aux systèmes de management existants. Les limites que les défenseurs de l'environnement pointent du doigt sont que la norme ISO

14001 évalue la politique de l'entreprise en matière de préservation de l'environnement et non pas la performance réelle, celle-ci étant spécifique à chaque secteur.

V.3.2 La certification LWG (125)

Comme abordé précédemment le LWG émane d'un regroupement d'entreprises. Il est à l'origine d'un protocole d'audit et d'une certification spécifique au management environnemental en tannerie. Celle-ci repose sur un ensemble de critères environnementaux décrit dans le tableau 29.

	Max	Minimum requirement				Actual
		Gold	Silver	Bronze	Audited	
General facility details	-	-	-	-	-	
Operating permits	100	85.0	75.0	65.0	0	
Tannery data	100	85.0	75.0	65.0	0	
Environmental management systems	100	85.0	75.0	65.0	0	
Restricted substances	100	85.0	75.0	65.0	0	
Energy consumption	100	85.0	75.0	65.0	0	
Water usage	100	85.0	75.0	65.0	0	
Air & noise emissions	100	85.0	75.0	65.0	0	
Waste management	100	85.0	75.0	65.0	0	
Effluent treatment	100	85.0	75.0	65.0	0	
Emergency plans	100	85.0	75.0	65.0	0	
Housekeeping	100	85.0	75.0	65.0	0	
Non-Critical Sections	0					
Manufacturing processes	75					
Beamhouse processes	60					
Post-tanning processes	50					
Finishing processes	50					
Complaints and public relations	20					
Total	1355					
Minimum Award Percentage		85%	75%	65%	50%	

Tableau 29 : Résumé des résultats d'audit LWG par catégorie (125)

Un score est attribué par catégorie et globalement, les tanneries obtiennent une certification qui peut être accompagnée d'une médaille bronze, argent ou or en fonction du niveau de performance atteint. La méthode de calcul est effectuée majoritairement au moyen d'un ensemble de questions précises. Soit la réponse est chiffrée, elle est alors associée à un coefficient (exemple pour le tannage tableau 30), soit la réponse est à choisir parmi plusieurs propositions donnant lieu à un score cumulatif ou non (exemple pour le stockage des déchets dangereux tableau 31 et les équipements de mesure tableau 32).

11	Tanning method is a	%	score per %	attained
	(expressed as a proportion of total 12 month output)			
A	Chrome tanning method		0	
B	Chrome free tanning method Process commences from raw/cured Processing only as far as pickle (go to end of section if 100%)		1	
D	Chrome free tanning method Process commences from pickled		0.8	

Tableau 30 : LWG, Evaluation de la méthode de tannage, Partie 3 « Tannery Data », section 11 (125)

15	Describe on-site storage arrangements for hazardous waste		
		score	attained
A	Correctly marked, adequately segregated, locations of storage areas, good condition sealed containers, spillage containment etc	6	
B	Adequately segregated, locations of storage areas, good condition sealed containers	3	
C	No formal segregation of stored materials is evident	-2	
D	Storage is such that ground/soil contamination could occur	Automatic Audit Failure	

Tableau31 : LWG, Evaluation du stockage des déchets dangereux, Partie 10 « Waste Management », section 15, (125)

1	Evidence of calibration of measuring equipment (directly related to processing) exists for the following equipment (CUMULATIVE)		
		score	attained
A	Factory weigh scales	2	
B	Water metering systems	2	
C	pH meters	2	
D	Thermometers	1	

Tableau 32 : LWG, Evaluation des moyens de mesures du process, Partie 14 « Manufacturing Processes », section 1, (125)

Cette certification a permis globalement une amélioration des pratiques en tannerie, en particulier dans les pays en développement sous la pression des donneurs d'ordre. De plus, les médailles or, argent, bronze ont un effet marketing indéniable. On peut toutefois reprocher au système de se focaliser parfois sur des problématiques largement médiatisées (le chrome, la déforestation de l'Amazonie...) au détriment d'éléments scientifiques factuels. Ainsi un tannage wet-white, quel qu'il soit, obtient au prime abord un score meilleur qu'un tannage au chrome (cf. tableau 30). De même des problématiques moins connues du grand public comme la salinité des effluents ne sont pas suffisamment abordées.

V.3.3 L'ECO2L Energy Controlled Leather (126)

Dédié à la tannerie et développé par l'Institut allemand FILK, ce système permet l'obtention d'un label écologique à la suite d'un audit mené à la fois par le FILK et des auditeurs indépendants. Le certificat est valable 3 ans. A ce jour, il a essentiellement été réalisé au sein de tanneries allemandes et européennes ainsi que quelques partenaires asiatiques ou d'Amérique latine.

Le principe est basé sur le calcul de l'empreinte carbone avec la méthodologie de l'ACV et le calcul de l'énergie minimum nécessaire aux opérations de tannage. Il prend pour base entre autres les MTD émises par la CE.

V.4. Les eco label pour le cuir

De très nombreux labels environnementaux ont vu le jour depuis les années 2000, le but premier étant d'informer le consommateur final sur l'impact environnemental du produit acheté. Face à l'arrivée de nombreux labels et étiquetages « verts », parfois purement marketing, des réglementations ont été mises en place au niveau national, européen et internationale. Les principaux éco labels reconnus pour le cuir aujourd'hui en Europe sont décrits ci-dessous.

V.4.1 EU Ecolabel de la CE (127,128)

Tous les pays membres de l'Union Européenne peuvent avoir recours au label Ecolabel. Concernant le cuir, la catégorie de produits concerne uniquement les chaussures. Contrairement aux autres labels, cette

certification est inscrite dans la législation européenne et est gérée par la Commission européenne. Aussi nommé “fleur européenne”, ce label est essentiellement environnemental. Les principaux critères sont repris dans le tableau 33. Depuis 2008, les critères de révision de ce label se basent sur la méthodologie de l’ACV. On retrouve ainsi des limites propres à la tannerie : composants dans les eaux usées, consommation d’eau. De plus, le produit final ne doit pas contenir de Chrome 6 (en réalité inférieur à 0,3 mg/kg qui est le seuil de détection) et avoir des valeurs en formaldéhyde inférieures à 150 ppm.

Life Cycle Step	Criterion	Expectations
Materials (packaging)	Use of recycled material	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Cardboard boxes: 100% recycled material <input type="checkbox"/> Plastic bags: at least 75% recycled material or biodegradable or compostable
Manufacturing (processes and chemicals)	Limitation of water pollution	Treatment of tannery waste water: <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> <250mg COD/L of water discharged if released directly into fresh water. <input type="checkbox"/> In line with minimum community requirements according to Council Directive 91/271/EEC if released into municipal waste water treatment plant/facility <input type="checkbox"/> Cr (III) < 1mg/L
Manufacturing (processes and chemicals)	Reduction of air pollution	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Volatile Organic Compounds (VOC): VOC < or equal to 20 to 25g/pair (according to type of footwear)
Manufacturing (processes and chemicals)	Reduction of water consumption	Limits to water consumption for the tanning of hide and skin: <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Hides < 35m³/t <input type="checkbox"/> Skins < 55m³/t
Manufacturing (processes and chemicals)	Energy consumption	Information shall be declared
Manufacturing (processes and chemicals)	Exclusion of the use of substances harmful for health and the environment	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Pentachlorophenol, tetrachlorophenol and certain azo dyes excluded <input type="checkbox"/> C10-13 chloralkanes excluded from leather, rubber or textile components <input type="checkbox"/> Certain N-Nitrosamines excluded from rubber <input type="checkbox"/> No dyes meeting the criteria for classification as carcinogenic, mutagenic, toxic to reproduction, hazardous/dangerous to the following R-phrases: R40, R43, R45, R50, R51, R52, R53, R60, R61, R62, R63 or R68 (or any combination) shall be used <input type="checkbox"/> APE and PFOS shall not be used <input type="checkbox"/> Phthalates classified with the phrases: R60, R61, R62, R50, R51, R52, R53, R50/53, R51/53, R52/53 in accordance with Directive 67/548/EEC <input type="checkbox"/> Only biocidal products containing biocidal active substances included in Annex IA of the Directive 98/8/EC shall be allowed for use <input type="checkbox"/> DNOP, DINP, DIDP are not permitted in the product
Use	Performance and durability	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Occupational and safety footwear must carry the EC mark (Dir. 89/686/EEC). <input type="checkbox"/> Other footwear must be tested for the following parameters: uppers flex resistance, uppersole adhesion, uppers tear strength, outsoles flex resistance, outsoles abrasion resistance, outsoles tear strength, colour fastness of the inside of the footwear
Use	Advice to consumers	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> If the shoes have been treated to improve their water resistance, no further treatment required <input type="checkbox"/> Invitation to repair and recycle the product when possible
End of life	Limitation of toxic and other residues in the shoes	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> For shoes made of leather, there shall be no Cr(VI) in the final product <input type="checkbox"/> As, Cd and Pb shall not be detected in the final product. <input type="checkbox"/> Formaldehyde: <ul style="list-style-type: none"> - in textile: not detectable - in leather: < or equal to 150ppm <input type="checkbox"/> No electric or electronic components

Tableau 33 : Principaux critères d’obtention de l’EU Ecolabel pour la chaussure (128)

V.4.2 Nordic Swan Ecolabel (129,130)

Le Nordic Swan Ecolabel émane du Nordic Council of Ministers. Il propose un label incluant les textiles, peaux et cuirs. Le label est basé sur une évaluation du produit sur les critères suivants : environnement, performances et fonctionnalité, éthique et qualité/réglementations. D’un point de vue environnemental pour le cuir, on peut citer par exemple les critères suivants :

- Pas de chrome VI dans le process et le produit
- Moins de 5 % de produits solvantés lors du finissage
- Effluents : chrome total < 1 mg/litre ; COD < 10 kg/tonne de peaux fraîches
- Un suivi de la consommation d’énergie
- Consommation d’eau <25 m³/tonne de peaux brutes

Des comparaisons entre ce label et les critères européens (RCP, cf chapitre suivant) ont été réalisées. Il en ressort une grande différence de méthodologie et de résultats. Il y a donc nécessité à l'avenir d'harmoniser les critères.

V.4.3 LEATHER STANDARD by OEKO-TEX® (131)

Le label OEKO-TEX® a été élaboré conjointement par l'Institut autrichien de recherche textile (ÖTI) et l'institut allemand de recherche Hohenstein en 1992, sur la base des normes de contrôles déjà existantes à l'époque et appliqué uniquement aux textiles. Précurseur sur le marché, il est aujourd'hui reconnu internationalement. Il se présente aujourd'hui sous la forme d'une association regroupant 18 centres de recherches ou instituts en Europe et au Japon.

En 2016, il a été décliné pour le cuir qui peut être certifié à tous les stades de sa fabrication : wet-blue ou wet-white, crust, cuir fini et articles en cuir. Ce label est avant tout une protection du consommateur. Les critères sont basés sur la présence de composés toxiques ou allergènes dans le produit en fonction de leurs utilisations, il ne prend pas en compte l'ensemble des critères environnementaux. Le tableau 34 reprend quelques valeurs pour le cuir.

Classe de produit	I Enfant	II Contact direct avec la peau	III Contact non direct avec la peau	Décoration
Formaldéhyde	0.1	0.1	0.1	0.1
Chrome total	2	200	200	200
Chrome VI	3	3	3	3
OPP	250	750	750	750
CMC/CMK	150	300	300	300
TCMTB	250	500	500	500
OIT	50	100	100	100

Tableau 34 : Quelques exemples de seuils maximaux en mg/kg pour le cuir selon la « Leather Standard by OEKO-TEX® » (131)

V.4.4 ZDHC (132,133)

Présent au niveau mondial, le ZDHC est relativement bien implanté en Europe. En 2011, suite à la campagne très médiatisée de Greenpeace « Detox », plusieurs grandes marques mondiales du monde de la mode s'associent pour bâtir une solution collective : la plateforme ZDHC, (zéro rejet de produits toxiques). Une liste de produits chimiques est établie avec des seuils limites à ne pas dépasser pour les procédés de fabrication des textiles et des cuirs, nommée « The ZDHC Manufacturing Restricted Substances List (ZDHC MRSL) ». De même des guides et des limites pour le traitement des eaux usées et des déchets ont été élaborés. De manière générale, les limites sont en accord avec la réglementation européenne. Le ZDHC propose aux maisons de produits chimiques une certification nommée « Chem-MAP® » assurant leur conformité à leur MRSL.

V.5. Les guides pour l'ACV et l'empreinte carbone dans le cuir

Depuis le début des années 2000, des mesures de l'empreinte carbone et des ACV ont été menées dans le domaine du cuir (134). L'empreinte carbone représente le total des émissions de CO₂ (et autres gaz à effet de serre) durant un procédé ou la vie d'un produit. Il est exprimé en grammes d'équivalent CO₂. Cette analyse nécessite la même méthodologie que l'ACV mais le calcul des impacts est simplifié puisque seuls les gaz à effet de serre seront pris en compte.

Le cuir comporte de nombreuses spécificités et les interprétations par rapport à la norme ISO 14040 sont nombreuses, ce qui a engendré des très grands écarts dans les résultats obtenus. C'est pourquoi des guides spécifiques ainsi que des normes ont fait leur apparition, le but étant d'harmoniser les études et permettre une réelle comparaison.

V.5.1 L'EN 16887:2017, Cuir - Empreinte écologique - Règles spécifiques des catégories de produits (RCP) - Empreintes carbone (135)

Le document fournit tout d'abord une liste de termes et leur signification appliquée au secteur. La partie la plus importante est la définition des Catégories de Produits (RCP ou PCR en anglais). Ainsi, les règles communes à appliquer pour la réalisation d'Analyses du Cycle de Vie dans le domaine du cuir sont spécifiées. Les éléments clés des RCP sont :

- La définition du produit : nature du cuir (animal, pleine fleur, croute...), l'épaisseur, les étapes du procédé (wet-blue, crust, fini), le type de tannage (chrome, végétal, synthétique, autres), l'application (chaussure, maroquinerie...)
- L'unité fonctionnelle : 1 m² de cuir ou 1 kg pour le cuir à semelle
- La nomenclature (BOM : Bill of Materials): Souvent représentée sous la forme d'un arbre, elle permet à toute personne de connaître rapidement les composants, sous-ensembles ou matières premières utilisées. De plus, elle permet de retracer sous forme de schéma l'ordre d'utilisation des différents composants et de connaître les quantités nécessaires à la fabrication d'un produit. Ainsi il est mentionné que le cuir fini est composé de collagène stabilisé et de produits chimiques résiduels, que la proportion en masse de collagène peut varier de 50 % (cuir végétal à semelle) à 85 % (cuir au chrome). Enfin les produits chimiques sont catégorisés soit comme des agents de traitement non retenus dans le cuir (acides, bases, ...), soit comme des constituants du cuir fini exprimés en %. Tous les produits chimiques sont pris en compte, notamment pour l'empreinte carbone, en revanche seuls la seconde catégorie (contenue dans le cuir) est incluse dans la nomenclature du cuir. Il s'agit des tannins, colorants, pigments, nourritures, résines et sels. La nomenclature doit représenter au minimum 99 % du poids du produit étudié, incluant l'emballage.

Cette norme présente une étape importante dans l'évolution des ACV du cuir car elle précise aussi de manière officielle et définitive les limites du système, très controversées dans ce secteur jusque-là. Ces dernières sont d'ailleurs en faveur des tanneurs et de l'ensemble de la filière puisque le système démarre à l'abattoir et fini à la sortie de la tannerie. Il exclut ainsi l'opération de dépouillage et toutes les étapes précédentes qui sont considérées comme parties intégrantes du procédé de la viande. Il inclut la collecte et la préservation des peaux, la production des produits chimiques, la production d'électricité et autres énergies, l'eau, l'emballage, le traitement des eaux usées, les déchets et coproduits. L'impact des transports de livraison est classifié comme processus amont.

Les processus de base identifiés sont : rivière et tannage, post-tannage, finissage, opérations mécaniques (internes), transports au sein de la tannerie (énergie/carburant uniquement), magasin d'usine. Les processus avals sont : traitement des effluents, émissions dans l'air, coproduits et gestion des déchets, incluant le recyclage et le transport. Les déchets et les coproduits doivent être clairement identifiés. Les refentes (croute) sont considérées comme des produits sauf s'ils sont utilisés dans une autre industrie que le cuir, ils sont alors considérés comme sous-produits.

La qualité des données requises est également clairement détaillée : Toutes les données utilisées pour les calculs doivent être vérifiables et auditables. Les données primaires issues du site doivent être privilégiées au maximum, en cas d'impossibilité, des données secondaires issues de sources génériques peuvent être utilisées mais elles devront être documentées. De plus, l'impact environnemental du procédé où une donnée secondaire a été utilisée ne devra pas dépasser 10 % de l'impact environnemental

total du système. Enfin, les données doivent être représentatives pour un site/une région et actualisées (maximum 3 ans).

Toutes les règles d'allocation sont spécifiées : Entre produits et sous-produits, l'allocation est basée sur le poids (par exemple les déchets d'écharnage). Entre produits et coproduits, l'allocation est basée sur la surface (fleur et croute par exemple).

Enfin, les annexes de la norme présentent un guide pour le calcul de l'impact avec la liste des produits chimiques utilisés, la classification des cuirs et des produits en cuir, et les profils d'émission / règles d'allocations pour le traitement des déchets et des sous-produits.

De premières études théoriques basées sur cette norme ont estimé une empreinte carbone du cuir autour de 11 kg/CO²/m².

V.5.2 Le PEFCR, Product Environmental Footprint Category Rules, Leather (136)

Les PEFCR sont des initiatives de la Commission européenne, qui visent à établir une méthode commune pour mesurer et comparer l'impact environnemental des produits tout au long de leur cycle de vie, en se basant sur l'analyse du cycle de vie (ACV). Les PEFCR sont développés pour :

- Réduire la variabilité des évaluations ACV en imposant des règles précises pour chaque type de produit.
- Faciliter la comparaison entre produits d'une même catégorie.
- Éviter le greenwashing en encadrant les allégations environnementales.
- Fournir un cadre aux entreprises pour améliorer la durabilité de leurs produits.

Les PEFCR sont définis à partir d'une méthodologie développée par la Commission européenne et impliquent des acteurs industriels, des chercheurs et des experts en ACV.

Publié en 2018, le PEFCR cuir est très complet, il définit les règles pour une ACV cuir telles que:

- Définition du produit (type de cuir, épaisseur, étapes du procédé...)
- Définition de l'unité fonctionnelle : 1m²
- Les limites du système
- Règles pour l'inventaire
- Annexes avec ensemble des produits chimiques utilisés pour le cuir et leur correspondance dans les bases génériques

Selon la méthodologie PEFCR, une allocation pour les opérations avant la collecte des peaux (élevage et abattoir) est réintégrée par rapport à la norme EN 16887. L'impact de l'élevage bovin est réparti en trois niveaux (cf. fig. 49):

- Allocation initiale : 88 % de l'impact est attribué aux produits laitiers et 12 % aux autres produits animaux (viande et co-/sous-produits), sur la base de la teneur en protéines.
- Part du cuir brut : Lors de l'abattage, 7 % de la masse de l'animal correspond à la peau brute. Selon une allocation économique, ce 7 % représente 3,5 % des impacts de l'animal à l'abattoir.
- Impact de la tannerie : Une fois la peau brute entrée en tannerie, l'impact est alloué en fonction de la composition de la peau, notamment selon la présence de poils et le fractionnement. Une allocation de 0,5 doit être appliquée aux impacts de 1000 kg de viande et co-/sous-produits entrant à l'abattoir pour obtenir l'impact d'1 kg de peau brute. Par exemple, si l'impact de 1000 kg de viande bovine entrant à l'abattoir est de 12 000 kg CO₂ éq, alors l'impact d'1 kg de peau brute est de 6 kg CO₂ éq.

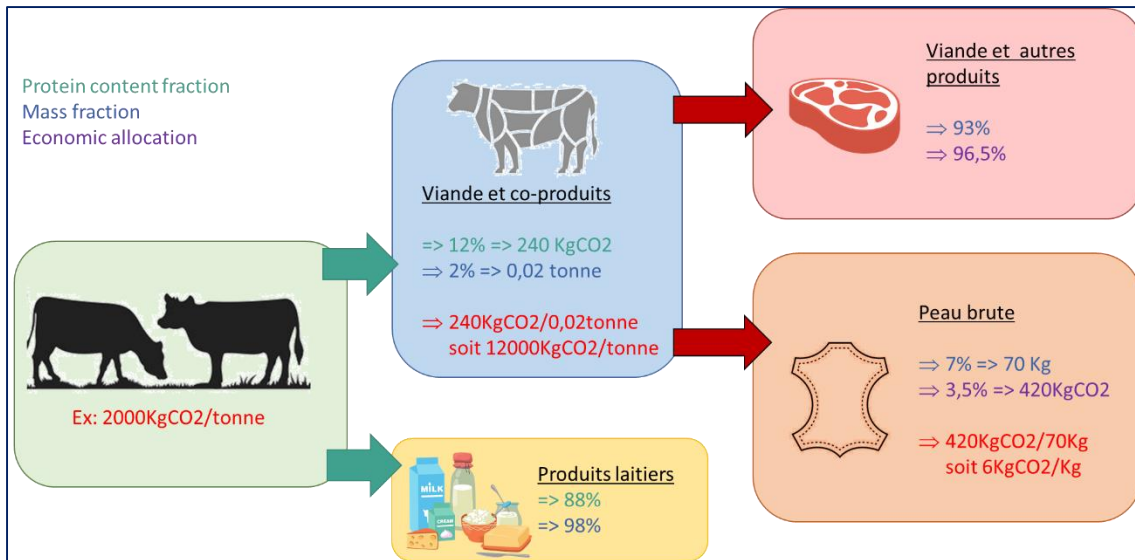


Figure 49 : Le PEFCR : détail du calcul de l'allocation alloué au cuir d'après (136)

V.5.3 L'EPD (137)

Parmi les nombreux produits étudiés par l'EPD, on retrouve le cuir. Des règles de catégories de produit (RCP) ont été établies pour le cuir et la chaussure et datent de 2013, elles s'appuient sur la norme ISO 14025 qui est générique. Dans ces versions, il y a des divergences par rapport aux autres guides, notamment en matière de limites du système. L'EPD intègre en amont la culture et l'élevage du bétail, via une allocation calculée sur une base économique différente (prix peau vs viande durant les trois dernières années).

VI. *Etat de l'art de l'ACV appliquée au cuir*

VI.1. Généralités

Concernant le cuir, de nombreuses analyses de cycle de vie (ACV) ont été étudiées depuis 2000 (91,138–155). Le tableau 35 propose une synthèse d'une sélection d'ACV menées dans le milieu du cuir avec des périmètres et des objectifs différents.

Comme vu précédemment le principal défi auquel est confrontée l'industrie du cuir réside dans la définition des limites de son impact environnemental, en particulier s'il faut inclure ou exclure les processus en amont, tels que l'élevage des animaux et les activités agricoles liées à l'alimentation. La classification des peaux animales comme co-produits, sous-produits ou déchets de l'industrie de la viande ou du lait complique encore la situation. Par exemple, l'empreinte carbone du cuir peut varier considérablement, de 4 à 350 kg eq CO₂ par m² pour un même produit, selon la méthode de délimitation retenue.

Au fil du temps, un consensus semble avoir émergé, considérant majoritairement le cuir comme un sous-produit. C'est le PEFCR cuir qui est la méthode la plus répandue aujourd'hui. Dans ce cas, les opérations de tannerie représentent moins de 20 % de l'empreinte carbone totale d'1 m² de cuir et moins de 1 % de l'empreinte hydrique (85). Le problème avec ce type de calcul est que le cuir ne peut pas rivaliser d'un point de vue environnemental avec d'autres matériaux comme les textiles ou les alternatives synthétiques, comme l'illustre la Figure 50. Pourtant, le cuir reste un exemple de valorisation des déchets, mais le débat se poursuit.

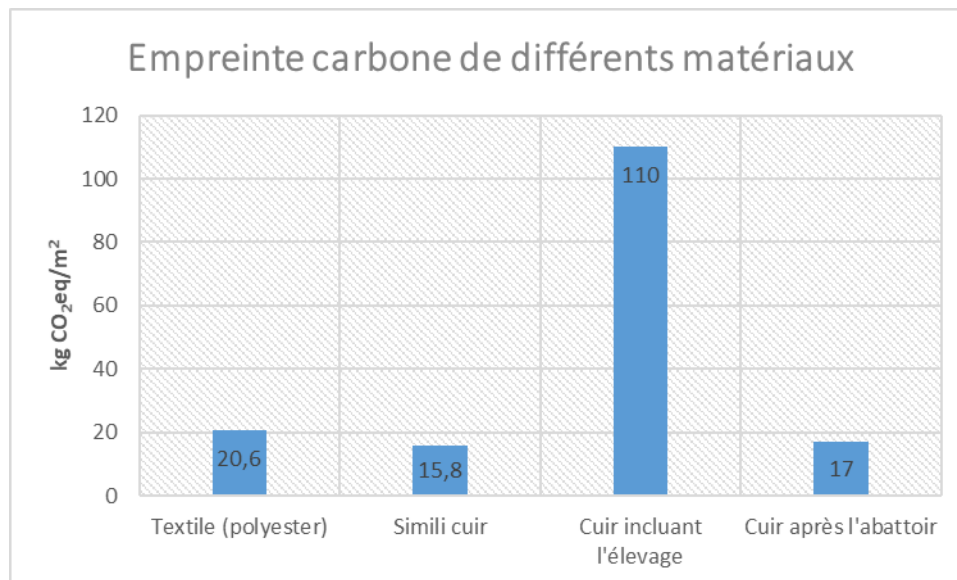


Figure 50 : Calcul de l'empreinte carbone de divers matériaux en kg CO₂eq/m² (156)

En mars 2024, le Dr Greg Thoma a présenté une étude ACV américaine sur l'élevage bovin, montrant des résultats très différents de ceux de l'UE, notamment en faveur de l'industrie du cuir, avec une allocation économique de 1 % au lieu de 3,5 % (157). Le PEFCR cuir étant arrivé à échéance, une révision est en cours et une modification de l'allocation est fort probable.

PARTIE 1 - BIBLIOGRAPHIE – CUIR ET ENVIRONNEMENT

Source	Pays, année	Objectifs et résultats	Norme	Unité fonctionnelle	Limites du système	Allocation	Méthode d'impacts
Bacardit A & al (139)	Espagne, 2019	Compare l'impact environnemental de trois procédés de tannage distincts : végétal, wet-white et au chrome. Le processus de tannage végétal exerce l'impact le plus significatif en raison de l'énergie requise pour la production de tanins, en plus de l'énergie nécessaire au traitement du cuir dans les foulons.	non spécifié	Non spécifié	Procédé de tannage et de traitement des eaux usées exclusivement	Aucune	CML 4.4
Chenk W & al (140)	Taiwan, 2014	Cuir aniline tanné au chrome de bovin destiné au marché de la chaussure (différentes épaisseurs) : Plus de 75 % des impacts proviennent des processus en amont (élevage, tannage...).	ISO 14044 PAS 2050(2011)	1 m ² de cuir fini (différentes épaisseurs)	Du WB (cuir tanné au chrome) au cuir fini	Allocation mais non spécifiée	GWP
Chen M & al (141)	Chine, 2019	Cuir bovin tanné au chrome issus de tanneries espagnoles, chiliennes, chinoises, indiennes et italiennes destinés au marché de la chaussure : seule l'empreinte carbone est considérée. La consommation d'énergie durant le processus a un impact majeur et dépend du mix énergétique du pays.	ISO 14067	1000Kg de peaux brutes / 1Kg de cuir fini	De la peau brute au cuir fini	Aucune	methodes EPD IPCC 2013
Deselnicu DC & al (142)	Roumanie, 2014	Cuir bovin tanné au chrome et cuir bovin tanné Al-Ti pour le marché de la chaussure : Analyse comparative entre un cuir tanné au chrome standard et un cuir tanné Aluminium-Titane expérimental. Le procédé de tannage expérimental réduit l'impact de 15 % sur l'empreinte carbone. Les résultats concernant les autres impacts sont également assez similaires.	ISO 14040	1 m ² de cuir fini	De la peau brute au cuir fini	Aucune	Non spécifié
EPD (143)	Italie, 2017	Cuir bovin chrome-tanné provenant de tanneries italiennes destiné au marché de l'ameublement : 85 % des impacts proviennent du processus en amont (élevage, etc.).	The International EPD System	1 m ² de cuir fini	De la peau brute au cuir fini	Allocation économique	EPD method
Giannetti B & al (144)	Brésil/Italie, 2015	Comparaison entre un procédé standard de tannage du cuir au chrome et un procédé utilisant un système de recyclage des effluents. Économies : 50 % d'eau, 4 % de produits chimiques. La consommation énergétique est comparable.	non spécifié	1 tonne de cuir wet-blue	Se la peau brute au WB (cuir tanné au chrome)	Aucune	CML 2000, CED RECIPE
Kiliç E & al (145)	Turquie, 2011	Comparaison des divers procédés de traitement des déchets solides et des effluents de tannerie pour le tannage au chrome.	ISO 14040	100 m ³ d'effluent (362,4 Kg de boue, Extrait sec 27,8%)	De la station de traitement à l'élimination des déchets solides ou au recyclage.	Aucune	CML (2001)
Mahdi S et al (146)	Algérie, 2021	Comparaison des impacts environnementaux de trois systèmes (combinaison végétal/aluminium, végétal seul, aluminium seul) : La contribution du scénario 2 (tannin végétal) est d'au moins 20 à 50 % inférieure à celle des deux autres procédés contenant de l'aluminium. Cette distinction résulte de la combinaison des agents de tannage, qui requiert de multiples interactions chimiques.	ISO 1440 ISO 14042 ISO 14043 ISO 14044	1m ² de cuir fini 1m ³ effluent	De la peau brute au tannage / traitement des eaux usées	Non spécifié	Ecolindat or 99 method
Mila L & al (147)	Spain, 2002	Cuir bovin tanné au chrome issu de tanneries catalanes : 60 % de l'impact provient de l'élevage. Les impacts les plus significatifs dans la tannerie concernent le chrome, les déchets et les effluents.	non spécifié	1 tonne de peaux brutes	From raw hides to finished leather	Allocation pour l'élevage (7,7%)	CST95
Notarnicola B & al (91)	Espagne/Italie, 2011	Cuir bovin tanné au chrome provenant de tanneries espagnoles et italiennes destiné au marché de la chaussure : Comparaison entre plusieurs tanneries italiennes et espagnoles. Dans tous les cas, le tannage au chrome constitue l'étape la plus déterminante du processus. L'Italie exerce une influence plus significative sur les émissions de CO2 en raison de sa dépendance à l'énergie thermique, bien que son impact soit moindre en ce qui concerne la production de déchets solides, grâce à un taux de recyclage élevé.	ISO 14040 ISO 14041	200 Kg de cuir fini = 1000 Kg de peaux brutes = 2000 pied carré de cuir fini	De la peau brute au cuir fini	Allocation économique pour l'abattoir: Italie 7,9% / Espagne 7,7%	CML 2000 guide
Puccini M & al (148)	Italie, 2013	Comparaison entre un cuir tanné au chrome conventionnel et un cuir tanné au glucose expérimental élaboré en laboratoire. La majorité des impacts découle du processus en amont (élevage...). Dans les tanneries, l'étape du tannage est celle qui génère le plus d'impact. Sans station d'épuration, le tannage au glucose réduit considérablement les ressources et les impacts sur la santé humaine.	ISO 1400 ISO 14025 ISO 14040 ISO 14044	1m ² de cuir fini	De la peau brute au cuir fini	Allocation pour l'élevage (7%)	ReCiPe endpoint and midpoint methods
Rivela B & al (149)	Espagne/Chilie, 2004	Cuir bovin chrome-tanné issu d'une tannerie chilienne : Plus de 90 % des impacts résultent des opérations de tannage et de retannage. Les causes principales sont : * l'utilisation de chaudières à charbon pour la production d'eau chaude * l'absence d'une usine de traitement des eaux usées	non spécifié	2 tonne de peaux brutes	De la peau brute au crust (pas de teinture ni de finissage)	Aucune	Ecolindat or 99
Shi J et al (150)	China, 2016	Comparaison des impacts environnementaux des cuirs tannés au chrome conventionnel (WB) et des cuirs sans chrome (WW) : Les résultats de l'ACV révèlent que le processus de tannage constitue le principal contributeur aux catégories d'impact environnemental. Le tannage sans chrome affiche des impacts environnementaux moindres en ce qui concerne l'ADP, le GWP et le HTP, mais présente un impact GWP plus élevé en dehors du carbone biogénique et de la consommation d'énergie par rapport au tannage au chrome conventionnel.	ISO 14044	1000 Kg de peaux brutes (bovin)	picklage et tannage seulement	Aucune	CML 2001
Daddi T & al (151)	Italy, 2015	Cuir de bovin tanné au chrome, cuir tanné végétal et cuir pour semelles provenant de tanneries italiennes : Analyse des trois types de cuirproduits au sein du même groupe de tanneries en Italie. 70 % de l'impact est attribué au procédé en amont (élevage...). L'impact global est plus élevé pour le cuir végétal en raison d'une utilisation accrue de produits chimiques, bien que certaines incertitudes concernant les données chimiques soient mises en lumière.	ISO & EPD PCR	1 m ² de cuir fini pour le chrome et le végétal / 1 Kg of de cuir à semelle	De la peau brute au cuir fini	Allocation pour l'élevage, valeur non spécifiée	EPD method
Ulya M et al (152)	Indonesie, 2021	Déterminer les impacts environnementaux à chaque étape du processus de tannage au chrome chez UD. PKX Magetan, Java oriental, Indonésie (cuir bovin) : Le processus de tannage du cuir engendre plusieurs catégories d'impact majeures, notamment le changement climatique tout au long de la chaîne de processus, à l'exception de l'écharnage et de la refente, le potentiel de toxicité humaine, l'écotoxicologie en eau douce et l'écotoxicologie marine en raison du tannage au chrome. Enfin, l'impact résiduel concerne l'oxydation photochimique durant la phase de mise en place.	non spécifié	Un lot de production de 285.4 kg de bovin	De la peau brute au cuir tanné	Non spécifié	CML 4.4
Yang H et al (154)	Chine, 2021	Quantifier l'impact environnemental du cuir fini tanné au chrome destiné à la tige de chaussure. L'utilisation de chrome dans les processus de tannage et de retannage, ainsi que le sulfure de sodium et la chaux lors du chaulage et de l'éplage, constitue les principales sources d'impacts négatifs sur l'environnement.	ISO 14040 IKE Environmental Technology Co., China	1 kg de cuir tanné au chrome pour la tige de chaussure "upper leather"	De la peau brute au cuir fini	Aucune	Non spécifié
Uddin Z & al (155)	Bangladesh Grande Bretagne, 2016	Comparaison entre un cuir tanné au chrome classique et un cuir tanné partiellement au chrome. Le cuir entièrement tanné au chrome a l'impact le plus significatif en raison des rejets de chrome. (aucune usine de traitement dans cette étude)	non spécifié	1m ² de crust	De la peau brute au crust (pas de teinture ni de finissage)	Allocation économique 14% abattoir	IMPACT 2002+

Tableau 35 : Synthèse d'une sélection d'ACV menées dans le cuir depuis 2002

D'autres difficultés ont émergé dans les ACV du cuir. Il est difficile d'obtenir des comparaisons réelles ou même des données moyennes, en raison des nombreuses utilisations finales et des différentes approches de fabrication du cuir. Dans la plupart des cas, chaque étude doit être considérée comme un système en soi, rendant les comparaisons complexes (156). On peut noter que la Commission Européenne a financé une vaste campagne de mesures de l'empreinte carbone du procédé de transformation du cuir de bovin européen (hors culture/élevage). Le résultat parut en 2024 annonce une valeur comprise entre 5,2 et 11,4 kg CO₂eq/m² avec une moyenne à 8 (158), la grande variabilité des résultats est expliquée notamment par une grande variété d'articles produits.

Un autre problème réside dans les données sur les produits chimiques. De nombreux produits chimiques utilisés dans la fabrication du cuir sont spécifiques et ne figurent pas encore dans les bases de données internationales d'inventaire du cycle de vie. Ainsi, des proxys et des hypothèses sont nécessaires pour réaliser une ACV du cuir, ce qui affecte la fiabilité des résultats, notamment pour évaluer et comparer les procédés de tannage et de retannage. C'est pourquoi, ces dernières années, des études supplémentaires ont été menées pour améliorer la connaissance des produits chimiques spécifiques au cuir (159). Dans le même objectif, la base de données Environmental Footprint 3.1 (dernière version en 2023) a été conçue pour soutenir l'application des PEFCR et recense désormais de nouveaux produits chimiques spécifiques au cuir.

VI.2. Comparaison de différents tannages via l'ACV

Une synthèse des études portant spécifiquement sur la comparaison de différents tannages sont présentées par ordre chronologique de leur élaboration et parution, ci-après.

VI.2.1 Étude ACV du cuir– une comparaison des technologies de tannage (160)

2003 - *British Leather Technologycenter BLC* (R)

Dans cette étude, les tannages au chrome, végétal et aldéhyde sont comparés d'un point de vue de leur impact environnemental. Le résultat de l'étude ne donne pas de réponse claire comme le montre la figure 51.

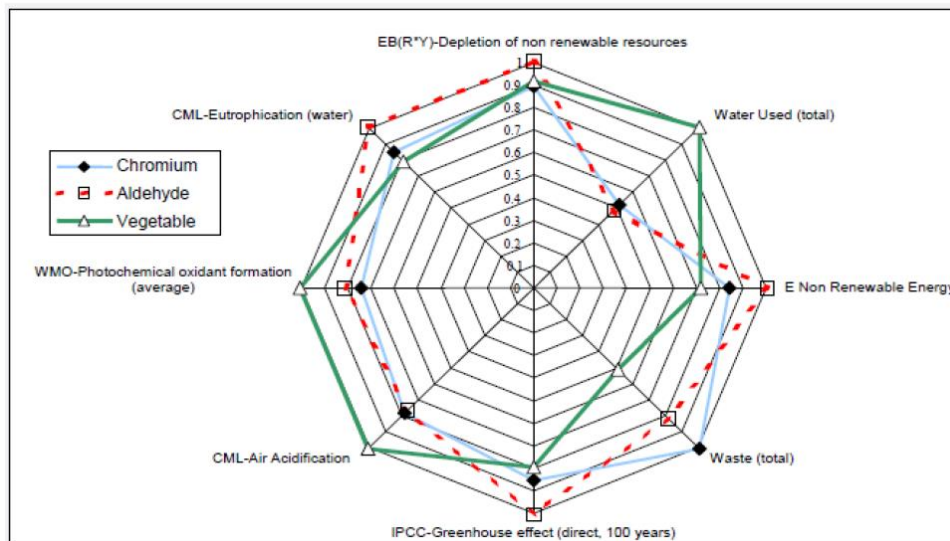


Figure 51 : BLC, Impacts comparés des tannages chrome, végétal, aldéhyde (159)

Il en ressort toutefois que:

- Le pré-tannage a la plus grande influence sur l'impact global.

- Aldéhyde et chrome ont des profils d'impact très proches.
- Tous les tannages ont des avantages et des inconvénients d'un point de vue environnemental.

Cette étude est assez controversée de nos jours sur plusieurs critères : la pollution liée aux déchets post tannage est généralement sous estimées et les cuirs comparés ne sont pas comparables par leurs propriétés/utilisations. De plus l'ancienneté du rapport fait que peu de données étaient disponibles dans les bases au moment de l'étude.

VI.2.2 Durabilité dans l'innovation des procédés : développement d'un procédé de tannage écologique soutenu par la méthodologie ACV (148)

2014 - Italie : Université de Pise/ Po.Te.Co. Polo tecnologico Conciario (Castelfranco-Pise)

Cette étude ACV a pour but de comparer un tannage expérimental (glucose) au tannage conventionnel. L'impact global est largement dominé par les phases en amont de la tannerie (agriculture, élevage, abattoir) et cela même en affectant que 7 %. Les fertilisants pour l'agriculture et le rejet de méthane pour l'élevage sont les plus importants.

Au niveau de la tannerie, l'impact le plus significatif est lié au sous-process de tannage et en particuliers à l'utilisation des sels de chrome (effluents : eaux usées et boues / déchets solides). Le remplacement des sels de chrome par le glucose conduit donc logiquement à une nette amélioration de certains impacts. Toutefois, l'agriculture et la transformation des tanins à base de glucose a été considéré et ramène les deux systèmes à égalité concernant la catégorie d'impact sur l'écosystème. L'impact sur les ressources reste nettement inférieur pour le tannage au glucose.

L'étude a été réalisée à titre informatif afin d'évaluer "grossièrement" un nouveau tannage à partir de glucose. Elle a été réalisée par l'analyse d'essais sur de petites quantités de peaux et en intégrant une grande partie des données de la littérature.

VI.2.3 Aspects environnementaux dans une perspective de cycle de vie pour deux systèmes de tannage du cuir. (142)

2014- Universtié de Bucarest, Roumanie

L'étude porte sur l'impact environnemental comparé entre deux types de tannage: chrome classique d'une part et d'autre part une association Aluminium-Titane avec retannage végétal et/ou synthétique. Dans les deux cas, le process a pour résultat un cuir "box calf" à destination de la chaussure classique pour homme. L'étude se base sur des mesures sur sites industrielles mais ne précisent pas les conditions (un essai? plusieurs lots?...).

La principale conclusion est que le tannage Al-Ti génère 15 % moins d'impact d'un point de vue "empreinte carbone" par rapport au tannage au chrome. Les autres impacts sont sensiblement similaires. Au niveau de la phase de tannage, l'impact est divisé par 3. L'étude ne précise pas l'origine exacte de ces écarts (procédé ? produits chimiques ? traitement des eaux/boues ? déchets ?).

VI.2.4 Empreinte carbone et indicateurs de toxicité de méthodes de tannage alternatives sans chrome en Chine (161)

2015- Sichuan University, Chengdu (Chine) / Université d'Igualada (Espagne)

L'étude a pour but d'évaluer l'impact environnemental d'un tannage synthétique (dérivé de la glutaraldéhyde) en comparaison au tannage au chrome. En effet, la grande quantité de cuir tanné au chrome produit en Chine a un impact important sur l'environnement dans le pays et principalement à cause des eaux usées et des boues contenant du chrome résiduel. L'étude doit mettre en évidence les

avantages du tannage sans chrome en prenant en compte l'ensemble des impacts. Elle est basée sur des essais en laboratoire.

La consommation d'énergie pour le sans chrome est plus importante que pour le chrome car le processus est deux fois plus long. Au niveau des sortants, le tannage sans chrome comporte un taux de matière organique supérieur mais pas de chrome, ce dernier nécessitant de l'énergie et des produits chimiques supplémentaires pour son traitement. Globalement, le tannage sans chrome semble bien moins impactant.

Toutefois, l'étude montre que la production des produits chimiques nécessaires au tannage a un effet significatif. Or, le manque de données spécifiques dans les bases de données disponibles a eu pour conséquence la substitution des produits dans l'analyse par des produits "proches". Ainsi les résultats restent approximatifs.

VI.2.5 Favoriser l'adoption de l'ACV par les petites et moyennes entreprises regroupées en cluster industriel – étude de cas du cluster de tanneries en Toscane (151)

2016- *Sant'Anna School of Advanced Studies–Institute of Management, Pisa, Italy.*

Dans cette étude, une analyse du cycle de vie en cluster est proposée comme un outil de diffusion et de mise en œuvre des analyses ACV au sein de regroupements de PME. Cette méthodologie est illustrée par une étude de cas dans le cluster de tanneries en Toscane. Les données annuelles de production et de consommation ont été collectées en 2010 et 2012 auprès de 44 tanneries. Les catégories d'impact analysées sont celles définies dans les PCR (Product Category Rules) pour le "cuir bovin fini" selon la méthode EPD (Environmental Product Declaration).

Le cuir tanné végétal présente un impact environnemental plus élevé que le cuir tanné au chrome dans toutes les catégories d'impact, sauf pour les déchets et l'oxydation photochimique. Cet impact plus élevé du tannage végétal s'explique par l'utilisation plus importante de produits chimiques dans le procédé. La contribution des peaux brutes (y compris leur transport) et des produits chimiques utilisés dans le tannage à l'impact environnemental global représentent plus de 70 % de l'impact total, sauf pour la catégorie "épuisement des ressources en eau", où la consommation d'eau du tannage joue un rôle prépondérant.

L'étude a mis en avant un fort degré de personnalisation et de fragmentation. En effet, le procédé pratiqué dans ce cluster est davantage artisanal qu'industriel, ce qui entraîne des difficultés supplémentaires pour collecter des données fortement variables et incertaines, et pour harmoniser les informations issues d'entreprises aux procédés diversifiés, qui externalisent souvent certaines étapes du processus.

VI.2.6 Mesurer l'empreinte environnementale des technologies de transformation du cuir (162)

2016- *Université de Barcelone / Ecole Universitaire Technique d'Igualada (ES)*

L'étude porte sur la comparaison de l'impact écologique du cuir tanné végétal par rapport au cuir tanné chrome. Elle a été réalisée par la compilation de données provenant de 12 tanneries à travers le monde. L'étude est basée sur la méthode ACV et utilise la classification des tanneries du LWG afin de comparer les processus à périmètre équivalent : rivière/tannage - retannage/teinture/nourriture- finissage. L'ensemble du processus, de la peau brute au cuir fini, est considéré.

L'ACV ne porte que sur l'empreinte carbone, c'est à dire la consommation d'eau et d'énergie liés directement aux processus de tannerie. Il en résulte une grande difficulté à tirer des conclusions. Les variations de consommation d'une tannerie à une autre, même pour un même type de tannage, ainsi que

le mix d'énergie du pays (énergie fossiles, bois...) rendent difficile et dangereux de se positionner. Il apparaît qu'en ne considérant que l'empreinte carbone, aucun des process, tannage au chrome ou végétal, ne peut être considéré comme préférable. Il apparaît de plus qu'il est essentiel d'intégrer d'autres paramètres (avec aussi d'autres impacts), comme le traitement des déchets, les ressources renouvelables (végétales) ou fossiles (chrome), le type d'agriculture pour l'élevage (graine ou herbe suivant les pays), etc ..., pour obtenir un périmètre complet et une comparaison satisfaisante. De plus le nombre de tanneries réalisant un tannage végétal dans cette étude est insuffisant.

VI.2.7 Une évaluation complète des performances physiques et environnementales de la fabrication du cuir wet-white (150)

2016- *Sichuan University, Chengdu, Chine / Igualada School of Engineering (EEI), Espagne*

L'étude porte sur l'évaluation des performances physiques et environnementales d'un nouveau procédé de tannage wet-white (sans chrome) : combinaison d'acide tannique et de nanoclay Laponite. Une analyse du cycle de vie (ACV) révèle que le tannage est le principal contributeur aux impacts environnementaux dans le procédé de tannage wet-white, et que l'acide tannique est la substance ayant l'impact le plus significatif. Comparé au tannage au chrome conventionnel, le tannage wet-white présente un potentiel d'épuisement des ressources abiotiques (ADP) beaucoup plus faible, ainsi qu'une réduction du potentiel de réchauffement climatique (GWP) et du potentiel de toxicité humaine (HTP) grâce à l'utilisation du tannage végétal. Cependant, le GWP hors carbone biogénique et la consommation d'énergie sont plus élevés, en raison d'un temps de traitement prolongé.

Cette étude a pour objectif de donner une orientation, toutefois, l'ACV a été simplifiée et les données récoltées sur un lot de chaque tannage uniquement.

VI.2.8 Comparaison de la durabilité des procédés de tannage végétal, wet-white et au chrome à travers l'ACV (139)

2020- *University of Lleida, Espagne*

Cette étude se concentre sur l'analyse du cycle de vie (ACV) des trois principaux procédés de tannage : chrome, végétal et wet-white. L'accent est mis sur la production européenne afin d'obtenir des données fiables et de réduire les incertitudes.

Lors de l'étape de tannage, le tannage végétal est celui ayant l'impact environnemental le plus élevé, notamment en ce qui concerne son potentiel de réchauffement climatique sur 100 ans (GWP100). Ce résultat s'explique par la quantité d'énergie nécessaire à la production des tannins de mimosa et de quebracho, ainsi qu'à la transformation des peaux dans les foulons. Le tannage wet-white au glutaraldéhyde présente des résultats environnementaux plus faibles que le tannage végétal. Quant au tannage au chrome (wet blue), il se distingue par un impact environnemental réduit.

Toutefois l'étude préconise pour avoir une vision globale de l'ensemble du processus de production, une ACV des étapes post-tannage, notamment le corroyage, afin d'évaluer l'impact de chaque système étudié.

VI.2.9 Étude comparative de l'impact environnemental de trois procédés de production du cuir par ACV (146)

2021- *University of Boumerdes –Algérie*

Ce travail vise à étudier la substitution du chrome en utilisant un procédé de tannage alternatif. Trois scénarios ont été adoptés : Combinaison végétal-aluminium / Tannage végétal seul / Tannage à l'aluminium seul. L'impact environnemental de ces trois systèmes a été évalué par une ACV. Les

principaux facteurs d'impact sont la consommation de produits chimiques, la quantité d'eau utilisée dans le processus, la consommation d'électricité pour le traitement des eaux usées.

L'évaluation ACV montre que le tannage végétal seul a l'impact environnemental le plus faible. L'étude a été menée sur des échantillons et non sur une production industrielle.

VI.2.10 L'avenir de la production du cuir basé sur l'évaluation des produits chimiques, associée à des outils modernes pour des procédés plus performants et à plus faible impact environnemental (159)

2024-GSC Group S.P.A., Italie

L'étude a comparé différentes technologies de tannage en fonction de leur composition chimique, de leur teneur en matières biosourcées, et de leur impact environnemental en utilisant la méthodologie d'Analyse du Cycle de Vie (ACV). Tous les cuirs ont été traités et produits selon des procédures normalisées en interne, développées par les techniciens de GSC Group SPA. L'ACV s'est concentrée sur la production de cuir Nappa en s'appuyant sur trois technologies de tannage différentes : le tannage au chrome (servant de référence), le glutaraldéhyde, et la technologie OMW (oleuropéine issu des déchets de moulin à huile d'olive cf. I.3.4). L'ACV a été réalisée en utilisant la méthodologie PEF (Product Environmental Footprint), conformément aux lignes directrices établies spécifiquement pour le cuir (PEFCR). Les étapes picklage, tannage et retannage/nourrissage ont été analysées en détail pour les méthodes au chrome et OMW. Les étapes antérieures et ultérieures du processus ont été supposées avoir un impact environnemental similaire et n'ont pas fait l'objet d'une étude approfondie.

L'étape de retannage/nourriture s'est révélée être la plus impactante du processus de production du cuir, aussi bien pour le tannage au chrome que pour la méthode OMW dû à une plus grande quantité de produits chimiques mise en jeu. Un compromis intéressant est apparu entre l'utilisation des produits chimiques et les préoccupations en matière de sécurité. Le tannage au chrome est celui qui a nécessité le moins de produits chimiques en quantité totale. Cependant, les risques liés à la génération de chrome VI et à l'utilisation de minéraux ont surpassé cet avantage. Malgré une consommation chimique plus faible, le tannage au chrome a présenté une performance environnementale globale moins favorable.

Les méthodes de tannage sans métaux, bien qu'exigeant une plus grande quantité de produits chimiques (à la fois synthétiques et biosourcés) pour obtenir une qualité de cuir équivalente, pourraient constituer une option plus durable à long terme. La réduction de l'utilisation des produits chimiques lors des étapes de retannage et de nourrissage, ainsi que le développement d'alternatives biosourcées pour les auxiliaires du cuir, pourraient améliorer significativement l'impact environnemental de l'ensemble du processus de fabrication.

VI.3. Synthèse

Depuis le début des années 2000, la méthode d'analyse du cycle de vie a été utilisée pour caractériser le processus de fabrication du cuir. Si les premières études portaient sur la mise en évidence des facteurs les plus impactants d'un processus standard de fabrication au chrome ou le calcul d'une empreinte carbone du cuir au chrome, rapidement l'outil d'ACV a été utilisé dans le secteur de la tannerie pour comparer des différences de procédés et mettre en évidence des axes importants d'amélioration.

Les premières conclusions ont ainsi prouvé que l'agriculture et l'élevage, même considérés via une allocation moindre (7 à 8 %), représentent plus des trois quarts des impacts de la fabrication d'un cuir. Si on occulte l'agriculture et l'élevage, il ressort de l'ensemble des études que le tannage au chrome reste très impactant dans l'ensemble du procédé du fait des effluents et des déchets solides qu'il génère.

De nombreuses analyses comparées ont été faites pour permettre de quantifier les améliorations possibles du procédé de tannage. L'ensemble de ces études et la façon dont les analyses ont été abordées nous permettent de définir de manière plus précise les éléments qui seraient à prendre en considérations dans de futurs travaux. Il en découle les recommandations suivantes :

L'unité fonctionnelle :

- Le kg de peaux mis en jeu pour la phase humide
- Le m² avec une épaisseur définie pour la phase de finissage.
- Un facteur de conversion permettant de passer de l'une à l'autre de ces unités dans un souci de comparaison globale avec les analyses déjà effectuées

Les limites du système :

Il semble important d'établir les limites du système de manière à répondre à l'objectif premier de l'analyse. Si l'analyse a pour but d'établir un comparatif entre deux procédés, tous les éléments pouvant différer directement ou indirectement doivent être pris en compte dans l'amont et l'aval du système.

L'inventaire :

La subdivision du process pour la réalisation de l'inventaire doit être cohérent avec les limites du système définies. Elle se fera le plus logiquement en suivant les grandes étapes de fabrication ; Toutefois, certaines opérations transversales qui interviennent tout au long du process peuvent être traitées séparément afin de mieux identifier les données et gérer au mieux les impacts.

Les données :

Pour la fiabilité de l'analyse, il est important :

- D'obtenir les données directes depuis des sites industriels bien identifiés et sur une période d'une année.
- De se référer à des bases de données à jour, fiables, adaptées et reconnues
- D'approfondir les connaissances sur les données des produits chimiques entrant dans le système de manière significative.

Les impacts :

Le choix du logiciel sera à faire en fonction des bases de données et des méthodes de calculs d'impact dont il dispose et de leur pertinence pour l'analyse et son objectif. Dans tous les cas, il est préconisé de croiser plusieurs méthodes.

Le tableau 36 synthétise les principales ACV portant sur les technologies de tannage du cuir, en identifiant leurs apports et leurs limites. Il permet de visualiser les points clés mis en évidence dans le paragraphe précédent.

PARTIE 1 - BIBLIOGRAPHIE – CUIR ET ENVIRONNEMENT

Étude	Apports	Limites
BLC (2003) (160)	Comparaison chrome, végétal, aldéhyde ; identification du pré-tannage comme phase clé.	Étude ancienne ; cuirs non comparables ; peu de données disponibles.
Université de Pise / Po.Te.Co (2014) (148)	Comparaison d'un tannage au glucose vs chrome ; mise en évidence de l'impact des étapes amont (agriculture, élevage, abattoir).	Essais sur petites quantités ; données issues de la littérature ;
Université de Bucarest (2014) (142)	Comparaison Chrome vs Al-Ti + retannage végétal/synthétique ; réduction de l'empreinte carbone avec Al-Ti.	Conditions industrielles imprécises ; origine des écarts non explicitée (produits, procédés ou traitements ?).
Sichuan Univ. / Iqualada (2015) (161)	Comparaison Chrome vs tannage synthétique sans chrome ; amélioration globale ; Fort impact des produits chimiques de tannage	Essais labo ; données issues de la littérature ;
Sant'Anna School – Toscane (2016) (151)	ACV sur cluster de PME ; méthodologie de diffusion ACV en cluster ; mise en évidence des contributions majeures (peaux, produits chimiques).	Processus artisanaux hétérogènes ; forte variabilité ; difficultés à harmoniser les données entre entreprises.
Université de Barcelone / Iqualada (2016) (162)	Compilation de données mondiales ; comparaison empreinte carbone chrome/végétal ; structuration autour du LWG.	Portée limitée à l'empreinte carbone ; trop peu de tanneries végétales ; variabilité inter-sites trop forte pour conclure.
Sichuan Univ. / Iqualada – wet-white (2016) (150)	Étude exploratoire sur wet-white (acide tannique + nanoclay) ; la hiérarchisation des deux tannages diffère en fonction des impacts étudiés.	Données issues d'un seul lot ; ACV simplifiée ayant un objectif d'orientation;
Université de Lleida (2020) (139)	Comparaison chrome, végétal, wet-white ; Sur l'empreinte carbone, le résultat annoncé est le suivant : chrome<glutaraldéhyde<végétal lié aux produits chimiques.	Nécessité d'étendre l'ACV aux étapes post-tannage (corroyage notamment) pour une vision complète.
Université de Boumerdes (2021) (146)	Évaluation ACV de 3 alternatives au chrome (végétal seul, Al seul, mix) ; identification des leviers : eau, produits chimiques, énergie.	Étude expérimentale sans mise à l'échelle industrielle.
GSC Group SPA (2024) (159)	Comparaison chrome, glutaraldéhyde, OMW selon PEFCR cuir ; identification du retannage comme phase la plus impactante ; davantage de produits chimiques pour les sans chrome ; la hiérarchisation des tannages diffère en fonction des impacts étudiés : toxicité humaine accru pour le chrome.	Données issues d'essais ou de productions internes à l'entreprise ;

Tableau 36 : Synthèse des études ACV sur les procédés de tannage avec leurs apports et limites

Si on replace cet état de l'art dans la perspective du projet « Elaboration de méthodes d'analyse de l'impact environnemental des différents types de tannage du cuir pour le marché du luxe dans le but d'un choix de procédé écologiquement optimisé », on peut conclure qu'aucune étude à ce jour n'a réuni suffisamment de données de qualité pour répondre à cette problématique dans son ensemble. Une très grande partie des ACV réalisée dans le secteur du cuir porte sur le tannage au chrome en lien avec son utilisation très majoritaire. Les alternatives au chrome récentes ont été étudiées généralement de manière expérimentales, sans valeurs industrielles et sans données précises sur la fabrication des produits chimiques mis en œuvre. Des études un peu plus vastes ont pu être menées pour le tannage végétal.

Il ressort de ces études que le tannage au chrome peut avoir des impacts très différents d'une tannerie à une autre en fonction des améliorations qui auront été apportées. Il sera donc important de veiller à les prendre en compte, notamment par la réalisation de comparaison entre plusieurs sites industriels. Enfin, on peut noter que seule l'étude de GSC Group SPA (2024) fait référence au PEFCR cuir publié en 2018 et détaillé dans le chapitre précédent, certainement dû au fait de son application récente et de la durée moyenne des études avant publication. La quasi-totalité des autres études se réfèrent aux normes ISO 14040/14044/14067 qui ne sont pas spécifiques au cuir et permettent ainsi une grande latitude d'interprétation. Si on remet en perspective la norme EN 16887 et le PEFCR cuir avec les préconisations citées précédemment, il semble tout à fait possible de réaliser de futurs travaux en s'appuyant sur ces guides, seules les limites du système seront à redéfinir clairement en fonction de l'objectif fixé.

Conclusion

Si l'on resitue cette synthèse bibliographique dans le contexte de l'étude, il apparaît clairement que l'industrie du cuir est plus que jamais dans une démarche d'amélioration pour tous les aspects environnementaux. La plupart des études et développements réalisés dans ce secteur sont liés d'une façon ou d'une autre à cette problématique.

La question du chrome est ainsi omniprésente. Il existe deux grands axes de développement sur le sujet : l'optimisation d'un point de vue environnemental du procédé au chrome (limitation de l'eau, recyclage du chrome des effluents et boues, travail en circuit fermé, voies de recyclages des déchets solides et cuirs en fin de vie) ou le remplacement du chrome par une autre chimie de tannage.

Le sujet de l'étude se positionne sur ce dernier axe. Ce rapport a mis en évidence un certain nombre de chimies potentiellement intéressantes. Toutefois, à ce jour, le dérivé de triazine semble être le plus abouti d'un point de vue environnemental et industriel. C'est donc cette chimie qui sera retenue pour la suite de l'étude, comparée au tannage au chrome et au tannage végétal ultra rapide déjà présents sur le marché. Afin de réaliser une comparaison multicritère la plus juste possible, l'ACV apparaît bien comme la méthode actuelle la plus adaptée. Déjà largement déployée dans l'industrie du cuir, elle a permis une bonne connaissance des entrants et sortants du procédé de fabrication. Elle n'a toutefois encore jamais été employée pour analyser les impacts de la triazine en comparaison du chrome ou du tannage végétal.

Ce rapport dresse un état des lieux détaillé des ACV menées dans le domaine du cuir et conclut à une grande disparité de résultats lors de la quantification, alors même que la plupart des études se portent sur le tannage au chrome uniquement. Ces disparités sont liées d'une part à la méthode appliquée, d'autres parts aux pratiques industrielles elles-mêmes. Au cours des dernières années, une harmonisation a toutefois pu être observée sur la méthode et la parution de la norme EN 16887 et du PEFCR cuir a permis une vraie clarification. La difficulté de l'étude résidera donc lors du recueil des données sur sites industriels à avoir une vue d'ensemble suffisamment large pour prendre en considération les pratiques de chacun tout en pouvant dégager un modèle unique permettant la comparaison. Une autre difficulté mise en avant pour les ACV précédentes est l'acquisition de données justes et fiables sur les produits chimiques utilisés. Beaucoup ne sont pas référencés dans les bases de données disponibles et nécessiteront une recherche approfondie.

Bibliographie

1. Covington D. Tanning Chemistry: The Science of Leather. 2° Edition. The Royal Society of Chemistry; 2019.
2. CEN. EN 15987, Cuir – Terminologie – Définitions pour le commerce du cuir. 2015.
3. Chakraborty D, Quadery AH, Azad MAK. Studies on the Tanning with Glutaraldehyde as an Alternative to Traditional Chrome Tanning System for the Production of Chrome Free Leather. BCSIR. 2008;Vol. 43(4):p 553-558.
4. Clariant International LTD (CH). BREVET. WO 2010/130311 A1, 2010.
5. Clariant Presentation. “Green Technologies for the Leather Production”. 45th Leather Research Industry Get Together (LERIG); 2011 janv 29.
6. Stahl Presentation. Granofin F90 Metal Free Tanning System - Technology Briefing. 2018 févr.
7. Conceria Clip (IT). BREVET. EP 2 787 086 A1, 2014.
8. Kemira OYJ (FI). BREVET. WO 2013/045764 A1, 2013.
9. Bacardit A, Van Der Burgh S, Armengol J, Ollé L. Evaluation of a new environment friendly tanning process. Journal of Cleaner Production. 2014;(N°65):p 568-573.
10. Bacardit A, Van Der Burgh S, Armengol J, Ollé L. Developpement of a New Leather Intermediate : Wet-bright with High Dye Affinity. JALCA. 2016;Vol. 111:p 113-122.
11. MB-HOLDING GMBH & CO.KG (Allemagne). BREVET. US9328394B2, 2016.
12. Antunes, A. P. M, Attenburrow, G. E, Covington, A. D., Ding, J. Utilisation of oleuropein as crosslinking agent in collagenic films. Journal of Leather Science. 2008;Vol. 2(2):p17-23.
13. Leder Reinhardt. Plaquette Commerciale O’Leaf tan based on wet’green.
14. M. Schröpfer, M. Meyer. Developpement of a Tanning Technology With Tanning Agents from Ligustrum Vulgare. In Desden (Allemagne); 2019.
15. Zhang B, Xu L, Ding K. Dyeing/Cross-Linking ProPerty of Natural Iridoids to Protein fibers. JALCA. 2011;Vol. 106:p 121-126.
16. Simon C. Thèse. Copolymères à base de tannins et déchets lignocellulosiques avec des matériaux synthétiques en substitution des sels de chrome pour applications en flexibilité. [Sciences et Technologies Industrielles]. Université de Nancy 1; 2002.
17. Poles E, Calleri A, Tribuzio L. Tanning with ECOTAN PAP Gallic Extract in Combination with KEUSOL SP EQ Cationic Ester for the Production of High Performance Leathers. Journal of Aqeic. 2017;Vol. 68(N°3):p 77-83.
18. Lanxess GmbH. Wet White Energized by Lanxess, X-TAN. Commercial brochure; 2011.

19. BAYER (Allemagne). BREVET. USO05618317A, 1997.
20. Lanxess GmbH. Fiche de données de Sécurité, X-TAN W. 2018.
21. Albright&Wilson UK limited. BREVET. 0681030A2, 1992.
22. Rhodia Consumer Specialties (GB). BREVET. US6540790B2, 2003.
23. Fathima NN, Kumar PT, Kumar RD, Rao JR, Nair BU. Wet white leather processing: A new combination tanning system. JALCA. 2005;Vol. 100;p 58-65.
24. Fathima NN, Aravindhnan R, Rao JR, Nair BU. Tannic acid-phosphonium combination: A versatile chrome-free organic tanning. JALCA. 2006;Vol. 101;p 161-168.
25. Plavan V., Koliada M., Valeika V. An Eco-Benign Semi-Metal Tanning System for Cleaner Leather Production. SLTC Journal. 2017;Vol 101;p 260-265.
26. Aravindhnan R., Madhan B., Raghava Rao J. Studies on tara-phosphonium combination tannage: Approach towards a metalfree eco-benign tanning System. JALCA. 2015;Vol. 110;p 80-87.
27. M. Roig, V. Segarra, M. Bertazzo, M. A. Martínez, J. Ferrer, C. Raspi. Chrome-free leather, tanned with oxazolidine. In 2011.
28. Amiel J. Chrome. Masson; 1959. (Nouveau traité de chimie Minérale).
29. Defrance A. Le Chrome. In 2012. p. 309-318. (Paris : Techniques de l'ingénieur).
30. INERIS. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Chrome et ses composés. 2015.
31. OEC (Observatory of Economic Complexity). Chrome core [Internet]. Disponible sur: <https://atlas.media.mit.edu/fr/profile/hs92/2610/>
32. International Trade Centre. statistics [Internet]. [cité 26 nov 2020]. Disponible sur: <https://www.intracen.org/itc/market-info-tools/statistics-import-product-country/>
33. ICDACR (INTERNATIONAL CHROMIUM DEVELOPMENT ASSOCIATION). Activity report 2017 [Internet]. Disponible sur: <https://www.icdacr.com/index.html>
34. Lenntech. Chrome, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement [Internet]. Disponible sur: <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/cr.htm>
35. Fontaine M. Thèse. Etude de l'évolution de la teneur en chrome hexavalent, influence des conditions de fabrication et importance des facteurs environnementaux [Chimie analytique]. Université de Lyon; 2017.
36. Rottsieper EHW. Vegetable Tanins. W. Cartmel & Sons; 1946.
37. Bayramoglu EE, Çivi S. Vegetable Tannins used in Leather Industry and Extraction Methods. JALCA. 2025;CXX(2).
38. Diaz F. Today's views on vegetable extracts in wet-end processing. World Leather. 2000;(N°6):p 72-76.
39. Nuti F. The natural way: the future of vegetable tannins illustrated by the producers. International Tannery Conciaries. 2001;(N°149):p33-47.

40. Jones C. The manufacturer of vegetable tanned light leathers - Part 3. *World Leather*. 2000;(N°6):p 72-76.
41. Covington AD. Sustaining the global leather industry. *ARS Tannery*. 2015;(N°2):p 54-64.
42. Globally Cool - International Business Made Easy. *Tara Powder: A look into current and future markets*. 2016.
43. The versatility of tara. *World Leather*. 2006;(N°2):p 43-44.
44. Facer E. Vegetable Tanning Materials. *The Leather Manufacturer*. 1984;(N°7):p 18-28.
45. Marien JN. La tara, *Caesalpinia spinosa* : espèce agroforestière emblématique des vallées interandines au Pérou. *Bois et forêts des tropiques*. 2010;(N°304):p25-33.
46. Silvateam. Plant based extracts [Internet]. [cité 8 févr 2022]. Disponible sur: <https://www.silvateam.com/en/products-and-services/leather-tanning-solutions/tannins-leather-making.html>
47. The wood database [Internet]. Disponible sur: <https://www.wood-database.com/>
48. Carrara G (IT). BREVET- Method of extraction of tannic acid from sumac leaf.
49. Gori G. *La Forestal : la Tragedia del Quebracho Colorado*. 2de dition. 1999.
50. Fontaine M. Le Gambier : sa culture, son exploitation. *Revue de botanique appliquée et d'agriculture coloniale*. 1926;(bulletin n°59):p 419-429.
51. De Nicola E, Meric M, Gallo M, Laccarino M, Russo T. Hormetic vs. toxic effects of vegetable tannin in a multitest study. *Arch Environ Contam Toxicol*. 2004;(N°46):p 336-344.
52. De Nicola E, Meric M, Gallo M, Laccarino M, Della Rocca C, Lafrano G. Vegetable and synthetic tannins induce hormesis/toxicity effects in sea urchin early development and in algal growth. *Environ Pollut*. 2007;(N°146):p 46-54.
53. De Nicola E, Meric M, Cheggour M, Della Rocca C, Di Gennaro A, Gallo M, et al. Wastewater toxicity of tannin- vs. chromium-based leather tanneries in Marrakesh, Morocco. *Arch Environ Contam Toxicol*. 2007;(N°53):p 321-328.
54. Pagano G, Castello G, Gallo M, Boriello I, Guida M. Complex mixture-associated hormesis and toxicity : the case of leather tanning industry. *Dose-Response*. 2008;(°6):p 383-396.
55. Agency for Toxic Substances and Disease Registry ATSDR. *Glutaraldehyde Toxguide* [Internet]. Disponible sur: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-208.pdf>
56. Agency for Toxic Substances and Disease Registry ATSDR. *Toxicological Profile for Glutaraldehyde*. 2017 p. p 135-162.
57. Fearheller ST., EASTERN REGIONAL CENT. Le remplacement partiel du chrome, Le tannage au glutaraldéhyde : 20 années de pratique. *TECNICUIR*. 1980;Vol. 14:p 77-80.
58. Institut national de recherche et de sécurité INRS. Base de données fiches toxicologiques: *Glutaraldehyde*. Fiche n°171; 2018.
59. Gabagnou C, Dopfer F, Herta D and al. *Glutaraldehyde: Proven technology for white metal-free lathers*. *World Leather*. 2016;Dec2015/Janv2016:p 27-31.

60. ECHEA. European CHimicals Agency, Sodium p-[(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]benzenesulphonate [Internet]. [cité 16 janv 2024]. Disponible sur: <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/5491/2/2>
61. MOLBASE, Chemical e-commerce Platform, Sodium p-[(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]benzenesulphonate [Internet]. Disponible sur: http://www.molbase.com/en/synthesis_4156-21-2-moldata-1592093.html#tabs
62. UNIDO, Jakov Buljan, Ivan Kral. The framework for sustainable leather manufacture. 2019. Report No.: 2° Edition.
63. JRC Reference Reports. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Tanning of Hides and Skins. 2013. Report No.: Industrial Emissions Directives 2010/75/EU.
64. Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP). Plan d'Action pour la Méditerranée, Étude sur les possibilités de prévention de la pollution dans le Secteur Industriel du Tannage ». 2000.
65. MedPartnership - United Nation Environment Programme. Vers un secteur de tannerie plus durable en Méditerranée. 2015.
66. CSIR-Central Leather Research Institute, India. - Best Practices for Sustainable Leather Manufacturing. 2021.
67. Morera JM, Bartoli E, Cabeza LF, Medrano M. Utilisation de foulons Cangilones afin d'économiser l'eau et l'énergie lors du travail de rivière. JSLTC. 2006;Vol. 91.
68. CSIR-Central Leather Research Institute, Inde. Waterless Chrome Tanning [Internet]. Disponible sur: <https://www.clri.org/TechnologyDetails.aspx?T=12>
69. UNIDO. Introduction of treatment of tannery effluents. 2011.
70. UNIDO. Pollutants in tannery effluents, sources, description, environmental impact. 2016.
71. IULTCS. Total Dissolved Solids in Tannery Effluents. 2018. Report No.: IUE 3.
72. IULTCS. Pollution Values from Tannery Processes under Conditions of Good Practice. 2018. Report No.: IUE 6.
73. IULTCS. Typical Performance for Tannery Waste Water Treatment. 2018. Report No.: IUE 5.
74. Avudainayagam S, Megharaj M, Owens G, Kookana RS, Chittleborough D, Naidu R. Chemistry of Chromium in Soils with Emphasis on Tannery Waste Sites. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. 2003;(N°178):p 53-91.
75. Sarker BC, Basak B, Islam MS. Chromium effects of tannery waste water and appraisal of toxicity strength reduction and alternative treatment. International Journal of Agronomy and Agricultural Research. 2013;Vol. 3(N° 11):p 23-39.
76. Zugno L. LEATHER NATURALLY Modern Cow Leather Processing- Version 1. 2022.
77. Sundar V.J., Muralidharan C, Mandal AB. A novel chrome tanning process for minimization of total dissolved solids and chromium in effluents. Journal of Cleaner Production. 2013;(N°59):p 239-244.

78. ATC Tannery Chemicals France. Actipickle NSA – Tanning auxiliary for reduction of salt and acids [Internet]. Disponible sur: http://www.atc.fr/files/_PDF%20ACTIPICKLE%20NSA.pdf
79. Sivakumar V, John Sundar V, Rangasamy T, Muralidharan C, Swaminathan G. Management of total dissolved solids in tanning process through improved techniques. *Journal of Cleaner Production*. 2005;(N° 13):p 699-703.
80. Mustapha U, Loveth EC, Bashir MM, Balarabe MI, Bashir S, Tijjani TU, et al. Bioremediation of Total Soluble Salt of Tannery Effluent Using Halophilic Microbial Consortium. *International Journal of Ecotoxicology and Ecobiology*. 2017;(N°2(3)):p 109-118.
81. Daniels R., Su J., Zhang F., Zhang Z. Closed-loop processing - management in existing tanneries and new-builds designed for purpose. *JALCA*. 2019;Vol. 115:p 470-476.
82. Kanagaraj J, Chandra Badu NK, Mandal AB. Recovery and reuse of chromium from chrome tanning wastewater aiming towards zero discharge of pollution. *Journal of Cleaner Production*. 2008;(N°16):p 1807-1813.
83. Cassano R, Molinari R, Romano M, Drioli E. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes. a review *J Membr Sci*. 2001;(N°181):p 111-126.
84. Gupta AK, Ganjewala D, Goel N, Khurana N, Ghosh S, Saxena A. Bioremediation of tannery chromium: A microbial approach. *Research J Pharm And Tech*. 2014;(N°7(1)):p 118-122.
85. UNIDO. Case Study : Leather Industry Parks. 2017.
86. Consorzio Aquarno spa [Internet]. Disponible sur: <http://www.depuratoreaquarno.it/en-US/acivities/sludges-processing>
87. IULTCS. Recommendations for Tannery Solid By-Product Management. 2018. Report No.: IUE 2.
88. Dixit S, Yadav A, Dwivedi PD, Das M. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. *Journal of Cleaner Production*. 2015;(N° 87):p 39-49.
89. Shaw S, Chattopadhyay PK, Singha NR. Resource Utilisation of Solid Leather Waste: Part I & Part II. *JSLTC*. 2022;106(3-4).
90. Saxena G, Chandra R, Bharagava RN. Environmental Pollution, Toxicity Profile and Treatment Approaches for Tannery Wastewater and Its Chemical Pollutants. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 2016;(January).
91. Notarnicola B, Puig R, Raggi A, Fullana P, Tassielli G, Camillis C, et al. LCA of italian and spanish bovin leather production systems in an industrial ecology perspective. *UPC*. 2017;
92. Pringle T, Barwood M, Rahimifard S. The Challenges in Achieving a Circular Economy within Leather Recycling. In 2016. (23rd CIRP Conference on Life Cycle Engeneering).
93. ISO. ISO 3380:2015 Leather — Physical and mechanical tests — Determination of shrinkage temperature up to 100 °C. 2015.
94. ISO. ISO 16929:2021 - Plastics — Determination of the degree of disintegration of plastic materials under defined composting conditions in a pilot-scale test. 2021.

95. Dhayalan K, Nishad Fathima N, Gnanamani A, Raghava Rao J, Unni Nair B, Ramasami T. Biodegradability of leathers through anaerobic pathway. *Waste Management*. 2007;Vol. 27:p 760-767.
96. Lety R. Biodégradabilité des cuirs - Phase 2 : résultats sur l'influence du type de finissage. *CTC Entreprise*. 2021;Avril.
97. Lety R., Bezon S. Biodégradabilité du cuir: Partie1: Quelle approche choisir? Premiers résultats sur l'influence du mode de tannage; *CTC Entreprise*. 2021;Janvier.
98. ISO. ISO 20136:2017 [IULTCS/IUC 37] - Leather — Determination of degradability by micro-organisms. 2017.
99. AFNOR. NF EN 13432 - Packaging - Requirements for packaging recoverable through compositing and biodegradation - Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging. 2000.
100. ISO. ISO 18763:2016 - Soil quality — Determination of the toxic effects of pollutants on germination and early growth of higher plants. 2016.
101. Guida M, Giorgio A, Aveta R, Scotti M, Caracciolo D, Libralato G. Biodegradability of eco-friendly leather using respirometric approach. *JALCA*. 2019;Vol. CXIV(N° 9):p 325-332.
102. INESCOP. Spain's Technological Institute for Footwear and Related Industries - Testing the biodegradability of leather. *ILM (International Leather Maker)*. 2022;51.
103. ISO. Environmental management- The ISO family of international standards. 2009.
104. SETAC Europe. Guidelines for Life-Cycle Assessment : « A code of Practice ». Bruxelles; 1993.
105. ISO. ISO 14040 Management environnemental – Analyse du cycle de vie – Principes et cadre. 2006.
106. ISO. ISO 14044 Management environnemental – Analyse du cycle de vie – Exigences et directives. 2006.
107. Jolliet O, Saadé M, Crettaz P, Shaked S. Analyse du cycle de vie –Comprendre et réaliser un écobilan. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes; 2010.
108. Réthoré O, Le Féon S. L'Analyse du Cycle de Vie (ACV), outil préférentiel de quantification des impacts environnementaux. . *L'Encyclopédie du Développement Durable*. 2010;(N° 127).
109. Association Orée. Méthodologie de la démarche ACV [Internet]. Disponible sur: <http://www.oree.org/>
110. Muller E. Utilisation d'un système ERP pour soutenir la réalisation d'ACV [Génie Industriel]. Université de Montréal, Ecole Polytechnique; 2010.
111. Guinée J, Gorrée M, Heijungs R, Huppes G, Kleijn R, de Koning A, et al. Life cycle assessment: An operational guide to the ISO standards. Leiden: CML, University of Leiden; 2001.
112. Goedkoop M, Spriensma R. The Eco-indicator 99: A damage oriented method for life cycle impact assessment. Amersfoort, The Netherlands: Pré Consultants B.V.; 2001.

113. Jolliet O, Margni M, Charles R, Humbert S, Payet J, Rebitzer G, Rosenbaum R. IMPACT 2002+: A new life cycle impact assessment methodology. *Int J LCA*. 2003;8(6):324–30.
114. Goedkoop M, Heijungs R, Huijbregts M, De Schryver A, Struijs J, van Zelm R. ReCiPe 2008: A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. Report I: Characterisation. The Netherlands: RIVM and Radboud University Nijmegen; 2009.
115. JRC Reference Reports. ILCD handbook, Framework and requirements for Life Cycle Impact Assessment models and indicators. 2010.
116. LC-IMPACT Report. Version 0.5, A spatially differentiated life cycle impact assessment approach [Internet]. 2016. Disponible sur: https://lc-impact.eu/doc/LC-Impact_report_SEPT2016_20160927.pdf
117. Speck L. A comparative analysis of commercially available life cycle assessment software. Michigan State University; 2014.
118. Pechenart E, Roquesalane A. SimaPro : logiciel d'analyse de cycle de vie. *Techniques de l'Ingénieur*. 2014;ref AG6781 V1.
119. SIMAPRO [Internet]. Disponible sur: <https://simapro.com>
120. GaBi [Internet]. Disponible sur: <http://www.gabi-software.com>
121. Aissani L, Mollaret ME, Pradel M. Rapport de synthèse : Comparaison de deux logiciels d'ACV GaBi 4 et SimaPro 7.1.8. In 2009.
122. CE. Commission Implementing Decision, 2013/84/EU, Official Journal of the European Union, L45/13. 2013 févr.
123. IULTCS. Recommendations on Cleaner Technologies for Leather Production. 2018. Report No.: IUE 1.
124. ISO. ISO 14001 Systèmes de management environnemental -- Exigences et lignes directrices pour son utilisation. 2015.
125. LWG. The LWG Leather Manufacturer Audit Standard, Issue 7.2.2. 2022 juill.
126. ECO2L. ECO2L Guideline – ECO2L Handbook. 2013.
127. CE. EU Ecolabel, Study for the Footwear criteria revision, Preliminary report. 2008.
128. CE. The EU Ecolabel for Footwear - « The official EU mark for Greener Products », [Internet]. Disponible sur: <https://ec.europa.eu/environment/ecolabel/documents/footwear.pdf>
129. Nordic Council of Ministers. Nordic Ecolabelling, Textiles, hides skins and leather - Version 4.12. 2012 déc.
130. Suikkanen J, Nissinen A, Wesnaes M. Nordic Swan Ecolabel and Product Environmental Footprint, Nordic Council of Ministers. 2019.
131. OEKO-TEX®- International Association for Research and Testing in the Field of Textile and Leather Ecology. Leather Standard by OEKO-TEX®. 2020 Edition.
132. ZDHC Foundation. Wastewater Guidelines, version 1.1. 2019.

133. ZDHC Foundation. Manufacturing Restricted Substances List (MRSL) [Internet]. [cité 15 déc 2021]. Disponible sur: <https://mrsl.roadmaptozero.com/>
134. Redwood M. Corporate Social Responsibility and the Carbon Footprint of Leather. *SLTC Journal*. 2013;
135. AFNOR. NF EN 16887, Cuir - Empreinte écologique - Règles spécifiques des catégories de produits (RCP) - Empreintes carbone. 2017.
136. CE. Leather Pilot Technical Secretariat, Product Environmental Footprint Category Rules. 2018 valid until /12/2020.
137. EPD. PRODUCT CATEGORY RULES - draft - Finished bovine leather - Product Category Classification UN CPC 2912. 2019 déc.
138. OECD. OECD Series on emission scenario documents, Number 8, Emission scenario document on leather processing. 2004;
139. Bacardit A, Combalia F, Font J, Baquero G. Comparison of the sustainability of the vegetable, wet-white and chromium tanning processes through the life cycle analysis. *JALCA*. 2020;115(3).
140. Chenk W, Lin L-C, Lee W-S. Analyzing the carbon footprint of the finished bovine leather: a case study of aniline leather. *Energy Procedia*. 2014;N° 61:p 1063-1066.
141. Chen M, Duan Y, Dong L, Cheng H. Country-level Life Cycle Assessment of Carbon Footprint in Processing of Bovine Upper Leather. *JALCA*. 2019;Vol 114:p 194-203.
142. Deselnicu DC, Crudu M, Ioannidis I, Brugnoli F. Environmental Aspects from a life cycle perspective for two leather tanning systems- ICAMS 2014th - International Conference on Advanced Materials and Systems. In 2014. p. p 415-426.
143. EPD. Leather For Furnishing, footwear and leather products : Tannerie DANI , Box Land leather. 2017.
144. Giannetti B, Agostinho F, Moraes L, Almeida C, Ulgiati S. Multicriteria cost-benefit assessment of tannery production : the need of breakthrough process alternatives beyond conventional technology optimization. *Environ Impact Assess Rev*. 2015;N° 54(545):p 22-38.
145. Killiç E, Puig R, Baquero G. Environmental optimization of chromium recovery from tannery sludge using a life cycle assessment approach. *J Hazrad Mater*. 2011;(N° 192(1));p 393-401.
146. Mahdi S, Messaoud-Bouregghda MZ, Aksas H. Comparative study of environmental impact of 3 leather process production by LCA. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2021;28.
147. Mila L, Domenech X, Rieradevall J, Fullana P, Puig B. Use of Life Cycle Assessment in the Procedure for the Establishment of Environmental Criteria in the Catalan Eco-label of Leather. the *International Journal of Life Cycle Assessment*. 2002;N° 7 (1):p 39-46.
148. Puccini M, Seggiani M, Castiello D, Violo S. Sustainability in Process Innovation : Development of a Green Tanning Process Supported by LCA Methodology. *JALCA*. 2014;(N° 109):p 110-116.
149. Rivela B, Moreira MT, Bornhardt C, Mendez R, Feijoo G. Life Cycle Assessment as a tool for the environmental improvement of the Tannery Industry in Developing Countries. *Environmental Science & Technology*. 2004;(N° 38 (6)):p 1901-9.

150. Shi J, Puig R, Sang J, Lin W. A comprehensive evaluation of physical and environmental performances for wet-white leather manufacture. *Journal of Cleaner Production*. 2016;139.
151. Daddi T, Nucci B, Iraldo F, Testa F. Enhancing the adoption of life cycle assessment by small and medium enterprises grouped in an industrial cluster-a case study of the tanning cluster in tuscany. *Journal of Industrial Ecology*. 2016;Vol 20(5):p1199-1211.
152. Ulya M, Arfuddin AL, Hidayat K. Life Cycle Assessment of Cow Tanned Leather Products. In 2020.
153. UNIDO, Brugnoli F, Kral I. Life Cycle Assessment, Carbon Footprint in Leather Processing. Review of methodologies and recommendations for harmonization). 2012.
154. Yang H, An D, Gaidau C, Zhang J, Zhou J. Life Cycle Assessment of processing for chrome tanned cowhide upper leather. *Leather and Footwear Journal*. 2021;2.
155. Uddin Z, Chowdhury T, Antunes APM, Paul HL. Environmental life Cycle Assessment of Leather Processing Industry: A Case Study of Bangladesh. *SLTC Journal*. 2016;Vol 102:p 18-26.
156. UNIDO. Leather Carbon Footprint – Review of the European Standard EN 16887:2017. 2017.
157. Thoma G. Preliminary Life Cycle Assessment Report 2024-03 [Internet]. 2024. Disponible sur: <https://www.usleather.org/press/Preliminary-Life-Cycle-Assessment-Report#main-content>
158. Commission Européenne. Green Deal Leather, Study: Carbon Footprint of European Bovine Leather, Project 101051445. 2024.
159. Pasquale R, Pellegrini T, Serafini F. The future of leather production based on chemicals evaluation in conjunction with modern tools for higher performing processes and lower environmental impact. *JALCA*. 2024;CXIX(N° 9).
160. British Leather Technologycenter BLC. Ecobilan Leather LCA Study - a comparison of tanning technologies. 2003.
161. Xu X, Baquero G, Puig B, Shi J, Sang J, Lin W. Carbon Footprint and Toxicity Indicators of Alternative Chromium-Free Tanning in China. *JALCA*. 2015;N° 110:p 130-137.
162. Laurenti R, Redwood M., Puig R, Frostell B. Measuring the environmental footprint of leather processing technologies. *Journal of Industrial Ecology*. 2016;(N° 21):p 1180-1187.

Table des figures

- Figure 1 : Résumé du procédé de fabrication du cuir.
- Figure 2 : Structure de la peau d'un mammifère (<http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosch>).
- Figure 3 : Installation de foulons industriels en polypropylène. (<http://www.italprogetti.it>).
- Figure 4 : Schéma représentant le classement des différents tannages suivant la norme EN 15987.
- Figure 5 : Schéma des réactivités du chrome avec le collagène (1).
- Figure 6 : Schéma de la réactivité des tanins végétaux avec le collagène (1).
- Figure 7 : Tanneries Bastin : basserie (gauche) et fosses (droite).
- Figure 8 : Principe de fonctionnement de la basserie en tannage rapide.
- Figure 9 : Tannerie Masure (années 2000) : entrée des peaux en tripe (gauche) en cuve 1 et sortie des cuirs en dernière cuve (droite).
- Figure 10 : Schéma de la réactivité du glutaraldéhyde avec le collagène (1).
- Figure 11 : Schéma de la réactivité de l'Easywhite® avec le collagène (6).
- Figure 12 : Comparative Bovine Tanning Cycle (Sthal)(6).
- Figure 13 : Proposition de réaction entre l'Oleuropéine et le collagène (Réaction de Michael)(1).
- Figure 14 : Réaction simplifiée entre l'isocyaanate et le collagène.
- Figure 15 : Hypothèse de réaction entre le THPS et le collagène (1).
- Figure 16 : Mécanismes de réaction de l'oxazolidine et le collagène.
- Figure 17 : Evolution de la production de chrome de 2006 à 2017 (34).
- Figure 18 : Schématisation de la fabrication du chrome (30).
- Figure 19 : Schématisation détaillée de la fabrication du chrome (30).
- Figure 20 : Structures du glucose (à gauche) et de l'acide gallique (à droite).
- Figure 21 : Structure de la catéchine.
- Figure 22 : Réaction de Diels-Alder (56).
- Figure 23 : Etiquetage requis pour le glutaraldéhyde selon l'annexe VI du règlement CLP (règlement n° 1272/2008 du Parlement européen relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances chimiques et des mélanges) (58).
- Figure 24 : Synthèse du sodium,4-[(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]benzenesulfonate.
- Figure 25 : Schéma des entrants et sortants en tannerie (63).
- Figure 26 : Répartition de la consommation en eau en fonction des étapes de fabrication du cuir.
- Figure 27 : Niveaux de consommation d'eau moyens par étapes pour un procédé optimisé. (63).
- Figure 28 : Technique de Haute Exhaustion du Chrome (65).
- Figure 29 : Schémas d'un foulon traditionnel (gauche) et d'un foulon nouvelle génération (droite) (65)
- Figure 30 : Vues de l'équipement spécifique dédié au tannage CleanTan®.
- Figure 31 : Exemple de bilan en produits chimiques d'un procédé de fabrication du cuir (63).

- Figure 32 : Sources et types de polluants générés par le procédé de fabrication du cuir (63).
- Figure 33 : Schéma des flux d'effluents en tannerie (69).
- Figure 34 : Présentation des deux principaux flux de traitement des eaux des tanneries en Europe.
- Figure 35 : Performances typiques du traitement des eaux usées de tannerie, IULTCS (73).
- Figure 36 : Effluents comparés entre un tannage au chrome et un tannage au glutaraldéhyde (3).
- Figure 37 : Schéma de principe d'un système de recyclage du chrome par précipitation (69).
- Figure 38 : Pourcentage de mise en décharge/recyclage des principaux déchets solides en Italie et en Espagne, 2005. (89).
- Figure 39 : Estimation des émissions de CO₂ des déchets solides de tannerie sur un site de traitement optimisé.(63).
- Figure 40 : Les déchets solides de la filière cuir et leurs débouchés (90).
- Figure 41 : Aperçu des entrées/sorties de fabrication pour un procédé classique (chrome) (64).
- Figure 42 : Aperçu des entrées/sorties de fabrication pour un procédé avancé (chrome) (64).
- Figure 43 : Phases de l'Analyse du Cycle de Vie (97).
- Figure 44 : Structure de l'analyse d'impact, application à la combustion de carburant (98).
- Figure 45 : Principe de la caractérisation dans l'analyse d'impact en ACV appliquée au changement climatique, l'acidification et l'eutrophisation (97).
- Figure 46 : Vue d'ensemble des mécanismes environnementaux couverts par la méthode LC-IMPACT . A noter que "ecosystem quality" couvre les écosystèmes terrestres, marins et eaux douces (102).
- Figure 47 : Synthèse avantages-inconvénients SimPro et GaBi (107).
- Figure 48 : Schéma des organismes en lien avec la gestion de l'environnement de la filière cuir.
- Figure 49 : Le PEFCR : détail du calcul de l'allocation alloué au cuir.
- Figure 50 : Calcul de l'empreinte carbone de divers matériaux (151).
- Figure 51 : BLC, Impacts comparés des tannages chrome, végétal, aldéhyde.
- Figure 52 : Protocole de test de la température de rétraction du cuir.

Table des tableaux

- Tableau 1 : Exemple de recette d'un picklage-tannage au chrome
- Tableau 2 : Paramètres principaux du tannage végétal
- Tableau 3 : Exemple de recette d'un picklage-tannage végétal mixte
- Tableau 4 : Exemple de recette d'un picklage-tannage glutaraldéhyde
- Tableau 5 : Exemple de recette d'un tannage Easywhite®
- Tableau 6 : Exemple de recette d'un picklage-tannage à la zéolithe, exemple du TanforT®(10)
- Tableau 7 : Principales opérations du corroyage
- Tableau 8 : principales applications du chrome
- Tableau 9 : Classement des pays en fonction de leurs exportations de minerai de chrome, 2017
- Tableau 10 : Classement des pays en fonction de leurs importations de minerai de chrome, 2017
- Tableau 11 : Import/Export des tanins inorganiques comme agent de tannage en 2018
- Tableau 12 : Détail des principaux tanins pyrogalliques
- Tableau 13 : Détail des principaux tanins catéchiques
- Tableau 14 : Import/Export du quebracho comme agent de tannage en 2018
- Tableau 15 : Import/Export du mimosa (ou accacia) comme agent de tannage en 2018
- Tableau 16 : Import/Export des autres tanins végétaux comme agent de tannage en 2018
- Tableau 17 : Import/Export des tanins synthétiques comme agent de tannage en 2018
- Tableau 18 : Consommation d'eau en fonction des équipements utilisés
- Tableau 19 : Consommation d'énergie par unité de matière première associée aux étapes de tannerie
- Tableau 20 : Répartition de la consommation d'énergie en tannerie
- Tableau 21 : Valeurs de pollution des procédés de tannerie dans des conditions de bonnes pratiques, IULTCS (71,72)
- Tableau 22 : Exemples de limites de rejets pour les eaux traitées de tannerie en France et en Italie
- Tableau 23 : Détails des méthodes possible de recyclage du chrome des effluents de tannerie
- Tableau 24 : Nature et quantité des déchets solides générés durant le process
- Tableau 25 : Normes internationales « ISO 14000 family »
- Tableau 26 : Comparaison des contenus des logiciel SimPro et GaBi
- Tableau 27 : Performances d'un procédé de tannage de peaux de bovin suivant les BAT
- Tableau 28 : Actions préconisées par le rapport UNEP pour la tannerie en méditerranée
- Tableau 29 : Résumé des résultats d'audit LWG par catégorie (124).
- Tableau 30 : LWG, Evaluation de la méthode de tannage, Partie 3 « Tannery Data », section 11 (124).
- Tableau 31 : LWG, Evaluation du stockage des déchets dangereux, Partie 10 « Waste Management », section 15 (124).

Tableau 32 : LWG, Evaluation des moyens de mesures du process, Partie 14 « Manufacturing Processes », section 1 (124).

Tableau 33 : Principaux critères d'obtention de l'EU Ecolabel pour la chaussure (114).

Tableau 34 : Quelques exemples de seuils maximaux en mg/kg pour le cuir selon la « Leather Standard by OEKO-TEX®

Tableau 35 : Synthèse d'une sélection d'ACV menées dans le cuir depuis 2000

Tableau 36 : Synthèse des études ACV sur les procédés de tannage avec leurs apports et limites

Tableau 37 : Comparaison des Tr selon le type de tannage

ANNEXE I : Température de rétraction

La température de rétraction est déterminée de façon simple comme illustré sur la figure 52. Un échantillon rectangulaire de dimensions (50 ± 2) mm x $(3,0 \pm 0,2)$ mm est prélevé sur le cuir à analyser. Cet échantillon est plongé dans de l'eau chauffée à vitesse constante jusqu'à obtention d'un rétrécissement de l'ordre de 30 %. La température relevée lorsque le cuir se rétracte correspond à la température de rétraction T_r .

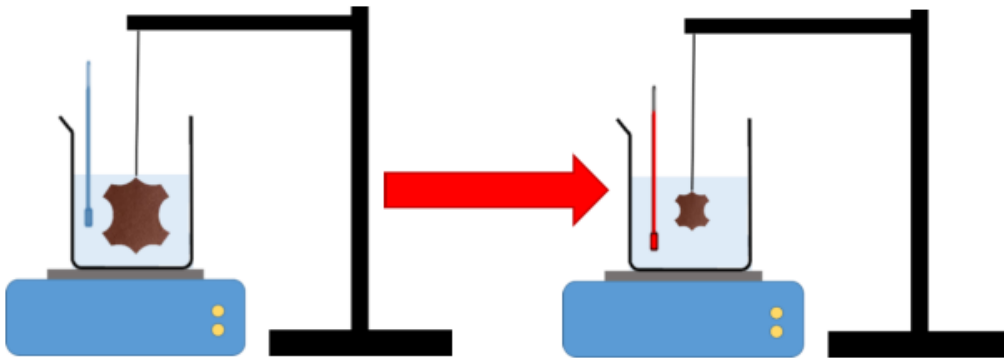


Figure 52 : Protocole de test de la température de rétraction du cuir

Les différents tannages sont caractérisés par leur température de rétraction. Le chrome donne les meilleurs résultats avec une température supérieure à 100 °C. Le tableau 37 présente les valeurs habituelles obtenues avec les principaux tannages.

Etat de la peau	Température de rétraction °C
Peau picklée	40-60
Cuir tanné au chrome	>100
Cuir tanné végétal	70-80
Cuir tanné synthétique	75-85
Cuir tanné zéolithe	80-85
Cuir tanné oleuropéine	75-85
Cuir tanné isocyanate	70-75
Cuir tanné THPS	80-90
Cuir Oxatan	80-90

Tableau 37 : Comparaison des T_r selon le type de tannage

A photograph of a hand holding a mound of dark soil with a small plant seedling growing from it. The image is framed by a decorative border consisting of a solid black line and a dashed black line. The background is a soft, out-of-focus green.

**PARTIE 2 : ETUDE
EXPERIMENTALE –
LONGEVITE
DES TANNAGES**

Etude de durabilité des cuirs en fonction des différents tannages

Dans le contexte de l'industrie du luxe, un paramètre important est la durabilité du produit. Ainsi, quel que soit le gain environnemental d'une solution de procédé de tannage, cela ne peut se faire au détriment de la qualité de l'article. C'est dans ce cadre, qu'il nous est apparu indispensable, y compris d'un point de vue méthodologique au sein du bilan écologique des procédés tannage, de mettre en perspective, la performance des cuirs tannés suivant différents procédés, avec l'analyse du cycle de vie de ces mêmes procédés.

Jusqu'à présent, c'est principalement dans le domaine de la conservation que la plupart des études de vieillissement du cuir ont été menées. En effet, le cuir est un matériau utilisé depuis plusieurs millénaires et l'analyse de cuirs anciens a pu donner des informations sur les principes d'altération. Toutefois, il s'agit en général de vieillissements obtenus après plusieurs centaines d'années, voire millénaires, sur des cuirs dont le tannage est végétal et parfois minéral (alun). Il en ressort que les cuirs sont particulièrement sensibles aux variations de température, d'humidité relative, à l'exposition aux rayonnements UV et aux pollutions atmosphériques. Il est important de souligner que ces facteurs sont très liés entre eux et qu'il est difficile d'étudier leurs effets indépendamment. En revanche, sur la base des critères conventionnellement utilisées dans l'industrie du cuir, très peu de travaux présentent une évaluation approfondie de la durabilité de cuirs issus de différents tannages, à travers des procédés de vieillissement artificiels.

L'étude qui suit a pour objectif de mesurer la résistance des cuirs issus de trois procédés de tannage représentatif (chrome, végétal et triazine), à des conditions de vieillissement accéléré. Il s'agit en effet, de simuler leur performance à long terme dans des environnements d'utilisation variés pour des articles de maroquinerie. Cette analyse expérimentale est d'une importance cruciale, car elle permet de comparer objectivement et qualitativement les cuirs en termes de vieillissement et de durabilité, paramètre incontournable dans l'Analyse du Cycle de Vie de ces produits.

Ce travail est présenté sous sa forme publiée dans la revue « Cleaner Engineering and Technology ».

Revue: Cleaner Engineering and Technology 22 (2024) 100807

Title: Assessing the durability of diverse leather tanning techniques for the manufacturing of leather goods through artificial aging processes.

Authors: Agnès Thomasset^{1,2}, Stéphane Benayoun¹

Institutions:

¹ Ecole Centrale de Lyon, CNRS, ENTPE, LTDS, UMR5513, 36 avenue Guy de Collongues, 69134 Ecully Cedex, France.

² ITECH Lyon, Institut Textile et Chimique de Lyon, 87 chemin des Mouilles, 69134 Ecully cedex, France.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2024.100807>

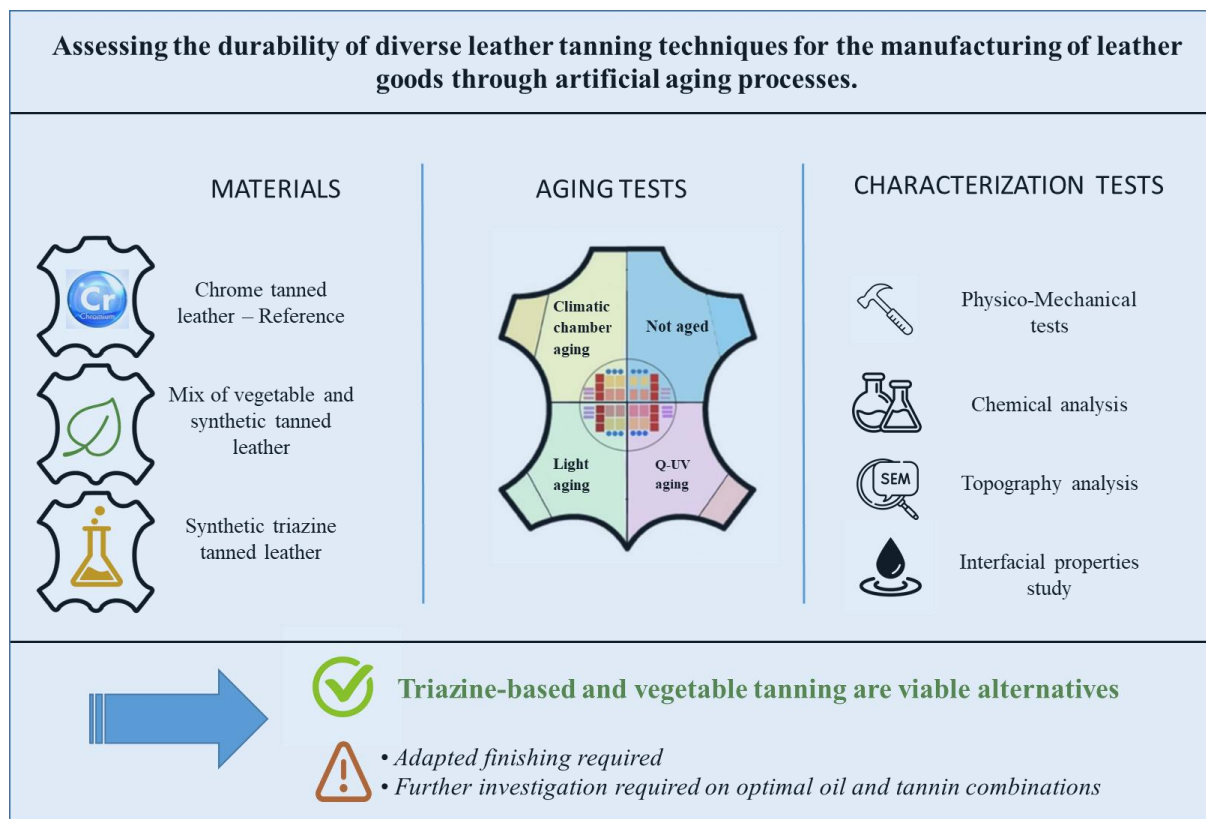
Keywords: Leather, Material durability, Tanning processes, Environmental alternatives, Artificial aging, Aging Characterizations

Highlights

- Triazine-based and vegetable tanning are viable alternatives to chrome tanned for leather goods in terms of aging.
- Finishing has a crucial role in preserving performance during aging.
- Surface characterization highlighted structural differences on leather, emphasizing the need for tailored finishing based on the tanning method.
- Further investigation is required on optimal oil and tannin combinations for maintaining flexibility during aging, particularly in triazine-tanned leather.

Abstract:

In the context of the growing demand for sustainable consumption, especially in the fashion industry, leather remains an intriguing material. Its durability and quality not only ensure the longevity of products but also support the rise of practices like second-hand use and upcycling. This study evaluates the longevity of tanning alternatives - triazine-based and a combination of synthetic and vegetable tannins - compared to the widely used chrome tanning. Artificial aging processes, incorporating heat, humidity, UV exposure, and microbial conditions, were applied to leathers tanned with the three methods. Physico-mechanical measurements, commonly specified in industrial standards, were conducted alongside chemical analyses to evaluate potential degradations associated with chrome tanning as the reference. The aging processes impacted leather performances, but finished leathers remained suitable for applications. Indeed, results on finished leathers indicated minimal degradation after aging, emphasizing the importance of the protective layer for longevity. Considerations include adapting finishing to surface structures and addressing potential stiffness in triazine-tanned leather, necessitating further exploration.

Graphical Abstract:**I. INTRODUCTION**

Leather is one of our earliest and most useful discoveries, adding value to a high-quality renewable natural resource coming from food needs. Today, as the need for alternative consumption gains ground, particularly in the fashion sector, considered one of the most polluting industries in the world, leather remains a particularly interesting material. As the utility value is being reinvented, various means to extend the lifespan of products are emerging. Leather, renowned for its quality and durability, ensures longevity for the article and also facilitates the appreciation of second-hand or upcycling practices.

In its constant quest for the most environmentally friendly and harmless leather possible, the industry has been working for several decades on replacing certain chemical compounds such as chromium, commonly used in tanning. While the mechanical performance and longevity of chrome-tanned leathers are well-established, there is limited information available on potential alternatives. The purpose of this study is to compare the aging processes of leathers produced through different tanning methods.

If several studies examine the performance of leathers tanned with different chemicals (Facchin M, et al., 2024; Kopitar D, et al., 2022; Kowalska M, et al., 2015; Uddin MM, et al., 2020), few actually focus on the aging of these leathers. Therefore, it is in the field of conservation that we find the most information, particularly through the analysis of ancient leathers tanned with vegetable or mineral methods. These studies reveal that leather is sensitive to temperature changes, relative humidity, UV radiation, and atmospheric pollution. These factors are closely interconnected, making it challenging to study their effects independently. According to research conducted on ancient parchments and leathers, the chemical degradation of the collagen molecule is mainly attributed to two types of reactions: acid hydrolysis and oxidation. These phenomena lead to an irreversible denaturation of the collagen triple helix. Another type of alteration, a physico-chemical process called gelatinization, also

exists (Izquierdo, 2016). It is important to note that these deteriorations are extreme cases observed on leathers often predating the Middle Ages.

In the context of conservation research, several studies have highlighted methods to characterize leather aging. The High Performance Liquid Chromatography (HPLC) technique determines the ratio between acidic and basic amino acids. Deterioration of leather is a result of collagen and tannin hydrolysis and/or oxidation. The HPLC method, by determining the levels of each amino acid and calculating the ratio of acidic to basic amino acids, helps determine the degree of leather deterioration. While this technique has proven effective on ancient vegetable-tanned leathers, it is not suitable for modern leathers less than 30 years old, as studies on these leathers did not reveal significant deviations (Larsen, 2008). The shrinkage temperature test is the most applicable on all types of leather. It measures the temperature at which collagen fibers retract in water. The sudden shrinkage of the collagen fiber heated in water is due to the input of energy surpassing the stabilizing bonds in collagen, causing a sudden release and contraction into a rubbery consistency. This irreversible phenomenon provides direct information on the state of cross-linking bonds between collagen and tannins. Different tanning processes are characterized by their shrinkage temperature. Numerous studies on ancient leathers have shown a correlation between leather degradation and a decrease in shrinkage temperature. This phenomenon has also been observed in modern leathers (Bacardit A et al., 2012, 2011, 2010). Finally, physico-mechanical tests provide information on the degradation of leather. While challenging for ancient leathers due to limited material availability, these tests are favoured in studies on modern leathers. They include intrinsic material resistances such as tensile strength, tear resistance, burst strength, and flexion resistance, as well as surface resistances like abrasion or rubbing. Chemical analyses can complement physico-mechanical tests. Analysis of water-soluble materials provides an indication of material degradation. An increase in this value may signify tannin extraction and leather detanning. Infrared spectra can also provide information on chemical modifications (Ollé L et al., 2011a, 2011b).

Most studies on leather aging rely on centuries-old leathers or parchments, primarily within the context of preserving historical leather articles. These studies have mainly focused on vegetable tanning. During natural leather degradation, various projects have identified combined hydrolysis and oxidation phenomena. However, in artificial aging, it seems challenging to replicate both phenomena simultaneously, with hydrolysis prevailing over oxidation. Following these studies, a proposed model for vegetable-tanned leather involves a cycle of 1 day at 120°C followed by 6 days of exposure to 25 ppm SO₂ and 10 ppm NO₂ at 40°C and 35% relative humidity, repeated four times or more (Chahine, 2013).

Accelerated aging tests on modern leathers generally do not account for atmospheric pollution. For example, Bacardit et al.'s work varies factors such as temperature (0 to 70°C), relative humidity (0 to 95%), and UV exposure (0 to 72h) over a 7-day period, aiming to replicate a lifespan of a few decades, suitable for upholstery or automotive leather, without establishing a demonstrated correlation between these artificial aging processes and natural aging. Additional studies extend the aging time to 21 days and highlight a significant change after 7 and 14 days on chrome free leather.

In this study, the investigated leathers, originating from three different tanning chemistries including chrome, which is the most common in today's market, are intended for luxury leather goods. After reviewing the literature, the influence of humidity, exposure to light, and heat were identified as the most relevant aging factors and will be incorporated using the methods described in the following paragraph. Following the aging of the leathers, physico-mechanical tests corresponding to the typical specifications for this type of material will be conducted and analyzed. These tests will be supplemented by chemical analyses aimed at highlighting potential intrinsic alterations in the leathers. All of these tests are detailed in the "MATERIALS AND METHODS" section.

II. MATERIALS AND METHODS

II.1 Materials

The laboratory-produced leathers are skins from French lambs. The beamhouse was done industrially in a tannery, and the skins were received after degreasing and before tanning. The wet process was carried out to differentiate the skins only at the tanning stage as much as possible. Thus, during the wet-end process, the fatliquors and dye used are the same and in the same proportions. However, adjustments were made in the retanning process based on the tanning. This process is explained in Figure 1. The finishing step was similar for all the skins.

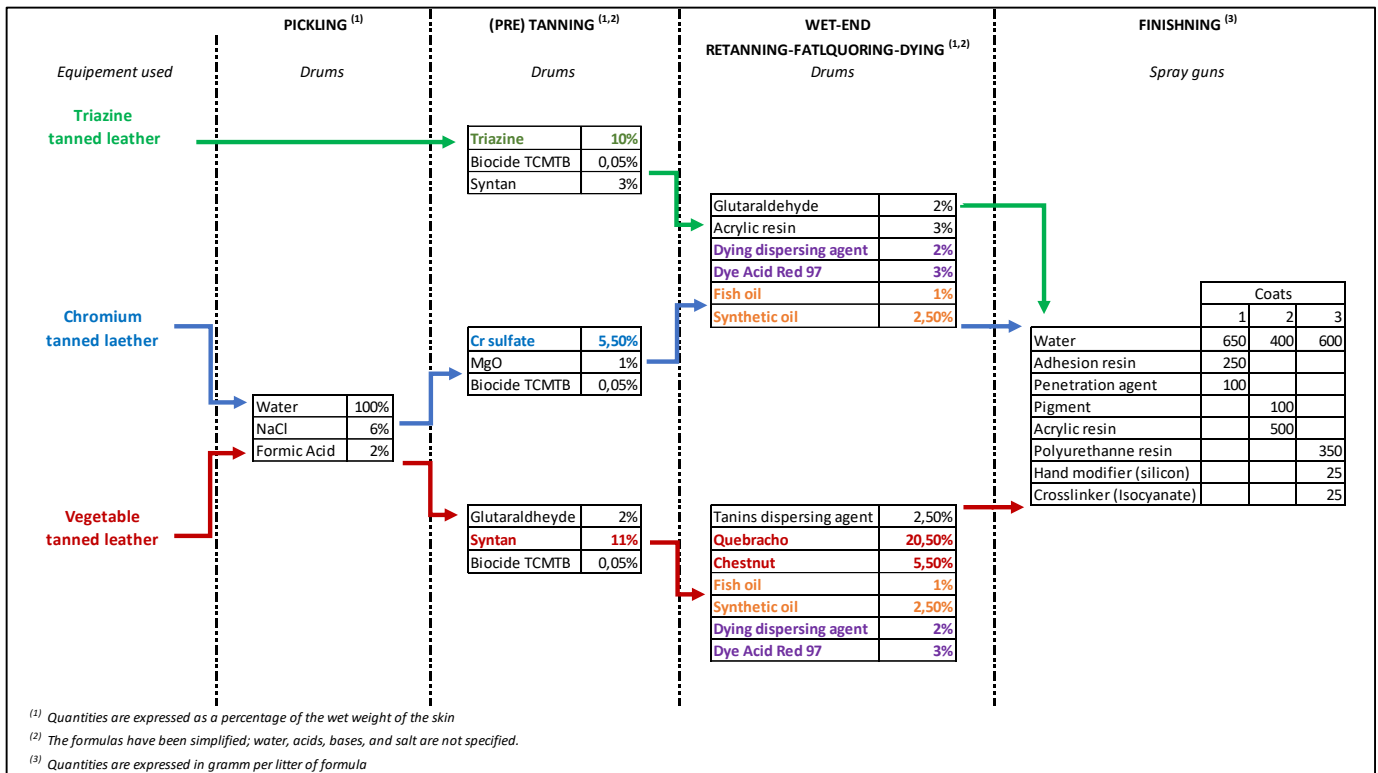


Fig 1: Details of the leather manufacturing process according to the three tanning methods

The two chrome-free tanning methods studied in this research are a combined vegetable/synthetic tanning and tanning using a triazine derivative, with the acknowledgment that chrome remains the reference and is also examined in the study. Vegetable tanning, an ancient technique, has evolved with new features and processes aimed at improving efficiency, reducing processing time, and enhancing cost-effectiveness. While a small portion of production remains 'completely vegetable,' a majority of vegetable leathers involve a mix of synthetic and vegetable tanning agents. Notably, a prevalent method for obtaining vegetable leather involves a synthetic pre-tanning step. In such cases, tanning agents like glutaraldehyde, polyphenolics, or naphthalene are commonly employed (Simon C., 2002). This particular approach has been selected for the purposes of this study.

The study focuses too on a patented tanning process using a synthetic tannin—a derived triazine agent (Clariant International LTD (CH), 2010). This method offers advantages such as improved wastewater quality, enhanced safety for both the product and leather, and streamlined solid waste processing (ECHEA, n.d.). Notably, the process eliminates the need for pickling, saving salt and water but requires

modern equipment and a large retanning operation. Despite the potential benefits, the adoption of this tanning method remains yet limited, with scarce feedback after a decade. For more information about tanning methods, see Supporting Information S1.

II.2 Physical analysis methods

A number of tests can be conducted on leather to assess its performance. In this study, we will rely on tests commonly performed on leather intended for leather goods. Therefore, a typical specification has been selected as a reference to represent the requirements for leather used in leather goods before its commercialization (refer to Table 1). It is derived from a synthesis of practices commonly observed in the luxury market. It is intentionally not exhaustive, as it only includes the most relevant tests that can be conducted before and after aging, reflecting potential leather degradation.

Test	Conditions	Unity	Value
* Shrinkage temperature		°C	> 80
* Tear strength (longitudinal incision)		N/mm	> 12
* Color rubfastness (Veslic)		. / 5 Grey scale	
- dry : leather / felt	250 cycles		≥ 4
- wet : leather / felt	25 cycles		≥ 4
* Lastometer test at the cracking point		mm	> 7

Table 1: Details of the specifications selected for the study.

Rubbing test

The rubbing test is the most commonly used method for leather control and assessing surface colorfastness, thus verifying the finishing quality. This test determines the color transfer and surface behavior of leather rubbed with an undyed wool felt. The leather surface to be tested is rubbed with pieces of standard wool felt under a given pressure, with a specified number of forward and backward movements. Wool felts can be dry (ISO, 2018a, p. 11640), wetted with water (ISO, 2012a, p. 113), or wetted with a solution of artificial perspiration at pH 8 (ISO, 2012b). The color change of the felt and leather is assessed using a standardized gray scale ranging from 1 (high transfer/strong degradation) to 5 (no transfer/no degradation). In the study, the number of cycles achieved for the same level of felt degradation will be measured.

Ball burst test

The lastometer (ball burst test ISO 3379) is used to determine the distension and strength of the leather grain or finished surface. In this test, a steel ball is pressed against a leather disc. The pressure and stretching produced by this impact are recorded until the grain cracks and ruptures. The value is expressed in millimeters (ISO, 2015a).

Tear test

The tear resistance test (NF EN ISO 3377-1 and 3377-2) aims to quantify the force required to propagate a cut in a material sample. The result is expressed in N/mm (ISO, 2011a).

Shrinkage temperature test

The shrinkage temperature or shrinkage test is performed on tanned leather to determine the quality of the tanning process. In fact, untanned skin shrinks significantly. This temperature helps ascertain whether the leather is properly tanned or not. This test follows the NF EN ISO 3380 standard (ISO, 2015b, 2015b). The shrinkage temperature is determined in a straightforward manner. A rectangular sample with dimensions (50 ± 2) mm x (3.0 ± 0.2) mm is taken from the leather for analysis. This sample is immersed in water heated at a constant rate until it undergoes a shrinkage of approximately 30%. The temperature recorded when the leather shrinks corresponds to the shrinkage temperature, T_s .

Softness Test

This test, following the ISO 17235 standard, is a non-destructive method to determine the softness of leather. It applies to all non-rigid leathers and is particularly used for automotive leather. A calibrated pin is lowered at a given load onto a securely fixed area of the leather. The skin swelling in mm is recorded as the softness value. The circular opening used has a diameter of 20.0 mm \pm 0.1 mm (ISO, 2011b, p. 17235).

II.3 Chemical analysis methods

Determination of volatile matter, matter soluble in dichloromethane and free fatty acid content

To obtain a comprehensive analysis, three methods are combined: the measurement of volatile substances according to ISO 4684, the determination of substances soluble in dichloromethane and free fatty acids according to ISO 4048, and finally, the determination of substances soluble in water, both organic and inorganic, according to ISO 4098. These methods allow the identification, through different approaches, of substances in the leather that are not fixed and therefore extractable. (ISO, 2018b, 2018c, 2005)

Characterization by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

This technique is commonly used for the chemical characterization of organic materials. It allows the reconstruction of the chemical nature of a product by identifying specific absorption bands present in a spectrum. The technique also allows the identification of certain chemical modifications that occur during aging by comparing spectra obtained before and after aging. Infrared measurements were performed using a spectrophotometer from the supplier Perkin Elmer. The instrument is equipped with an ATR (Attenuated Total Reflectance) module.

II.4 Complementary analysis methods

Scanning Electron Microscopy, SEM Measurements

To examine changes in surface topography or fiber structure, a scanning electron microscope (SEM) was employed. This laboratory tool enables detailed imaging (at the scale of tens of nanometers) of a sample with a large depth of field. Images at magnifications ranging from 70 to 300 were successfully captured. The equipment used for SEM observations is a TESCAN microscope, Mira 3 model.

Colorimetric measurements

They are conducted using the CIELab color evaluation system, which is internationally recognized. This system comprises a chromatic plane defined by its Green/Red and Blue/Yellow axes. The axis perpendicular to this plane, passing through the intersection of the two previously defined axes, represents brightness. Each color is thus defined by its L (brightness), a (chromatic component Green/Red), and b (chromatic component Blue/Yellow) coordinates.

Colorimetric measurements were performed using a Datacolor 110 TM spectrophotometer equipped with Datacolor Tools software. These measurements were taken with an integrating sphere device, using D65 light and including the specular component. This mode is employed to measure only the color, without considering the surface state and gloss of the leather. This is crucial as leather surfaces are not uniform, especially after aging, and taking these factors into account could potentially distort the measurements.

Surface Tension Measurements, Drop Method

Surface tension measurements were conducted using an electronic goniometer, a versatile tool for surface characterization. It is employed to measure contact angles between a liquid and a surface to assess its wettability. A camera records the profile of the droplet deposited by a syringe onto the substrate positioned on a movable platform. Subsequently, the computer-based analysis software automatically extracts the contact angle values. In this project, the Owens-Wendt equation will be utilized (Owens D.K. and Wendt R. C., 1969). As leather is a porous material, a specific procedure was established by the laboratory for these measurements. The solvents used include water and diiodomethane. The apparatus utilized for these measurements is a KRÜSS DSA 30S.

Surface Tension Measurements, Tensiometer Method

In contrast to the goniometer, the tensiometer measures interfacial forces between a solid and the liquid it comes into contact with to determine surface energies. For this study, as leather is a porous material, the Washburn method was applied. The principle involves measuring the mass uptake, m , of a sample over time, t . The equation (1) allows for the calculation of contact angles, θ , with liquids (water and diiodomethane whose surface tension is γ_l , density, ρ and viscosity, η):

$$\cos \theta = [\eta m^2]/[C \rho^2 \gamma_l t]$$

The capillarity constant, C , required for the calculation is defined by conducting the same measurement with a reference liquid, such as hexane, for which the contact angle is considered to be zero. The surface free energy of the leather is calculated from the contact angle data with the help of the Owens-Wendt model (Owens D.K. and Wendt R. C., 1969).

II.5 Aging methods

To achieve accelerated aging of leather, various devices are employed. Initially, different apparatuses were used to replicate conditions identified as influential in the literature, including heat/humidity and natural daylight (including UV). Subsequently, resistance to biodeterioration is tested separately through an incubation process.

Climate Chamber

The aging conditions in the climate chamber, following ISO-17228-2015 for testing the colorfastness of leather, are as follows: Temperature 50°C / Relative Humidity 90% / Adaptable Duration (ISO, 2015c). In the case of this study, the same parameters are retained. Regarding the duration, as tests at 5 and 10 days showed no degradation, the duration was finally set at 20 days, equivalent to 480 hours. The equipment used is a VRT climate chamber, CS-40/200 version, CTS.

Artificial Light Test

The xenon test (EN ISO 105 B02) is used to assess the colorfastness of textiles under light induced by a xenon lamp. This same standard is commonly employed for testing leather. The test side of the sample is exposed to light from a xenon lamp, under controlled conditions, with eight blue-dyed wool standards (blue scale). Colorfastness to light is evaluated by comparing the leather's fading with the fading of the blue standards. The exposure time can vary depending on the lamp intensity and the required blue scale level (ISO, 2014). In this study, the aim is to highlight overall leather degradation rather than just color changes. Therefore, a duration of 5 days, equivalent to 120 hours, will be applied with an irradiance of 765 W/m² in the range of 300-800nm. The equipment used is a Suntest, Original Hanau.

Q-UV Test

Q-UV aging chambers allow samples to be alternately exposed to cycles of UV light and condensation at controlled temperatures. This enables obtaining results equivalent to natural aging over several months or years in just a few days. This chamber facilitates accelerated aging by combining light, temperature, and humidity. The equipment used is a Q-UV ACCELERATED WEATHERING TESTER, Q-UV/Spray version, by Q-LAB.

To align with other aging tests for comparative purposes, the temperature and humidity conditions will be the same as those in the climate chamber, 50°C temperature and 90% relative humidity. The lamps used are UVA 340nm lamps with radiant exposure at 0.83 W/m², and the cycles involve 4 hours of UV exposure followed by 4 hours of temperature and humidity, over a total duration of 5 days.

Microbiological Test

Microbial aging (ISO 846: plastic standard) was performed on the leather samples. The purpose of this method is to determine the deterioration of materials when exposed to the action of fungi and bacteria. For leather samples, and following literature recommendations, the test conditions are as follows: 45 days at 30°C and 90% relative humidity in the presence of strains such as *Aspergillus niger*, *Penicillium pinophilum*, *Paecilomyces variotii*, *Trichoderma virens*, and *Chaetomium globosum* (ISO, 2019). The type and extent of the deterioration caused can be determined through visual examination.

II.6 Description of the Test Plan

Each leather sample is divided into four parts (see figure 2), corresponding to:

- New characterization
- Characterization after 20 days of aging in the climate chamber
- Characterization after 5 days of aging under light
- Characterization after 5 days in the Q-UV chamber

For all samples, rubbing tests, ball tests, shrinkage temperature assessments, and tear tests are performed initially and after each aging process. These are complemented by supplementary chemical analyses (IRTF and soluble materials) and microbiological aging. To attain the utmost precision in results, physico-mechanical tests are carried out at the "core of the leather" both initially and post-aging. This step is essential due to the variation in the fiber structure of the skin based on the specific area under consideration. All the characterizations are performed on crust and finished leathers.

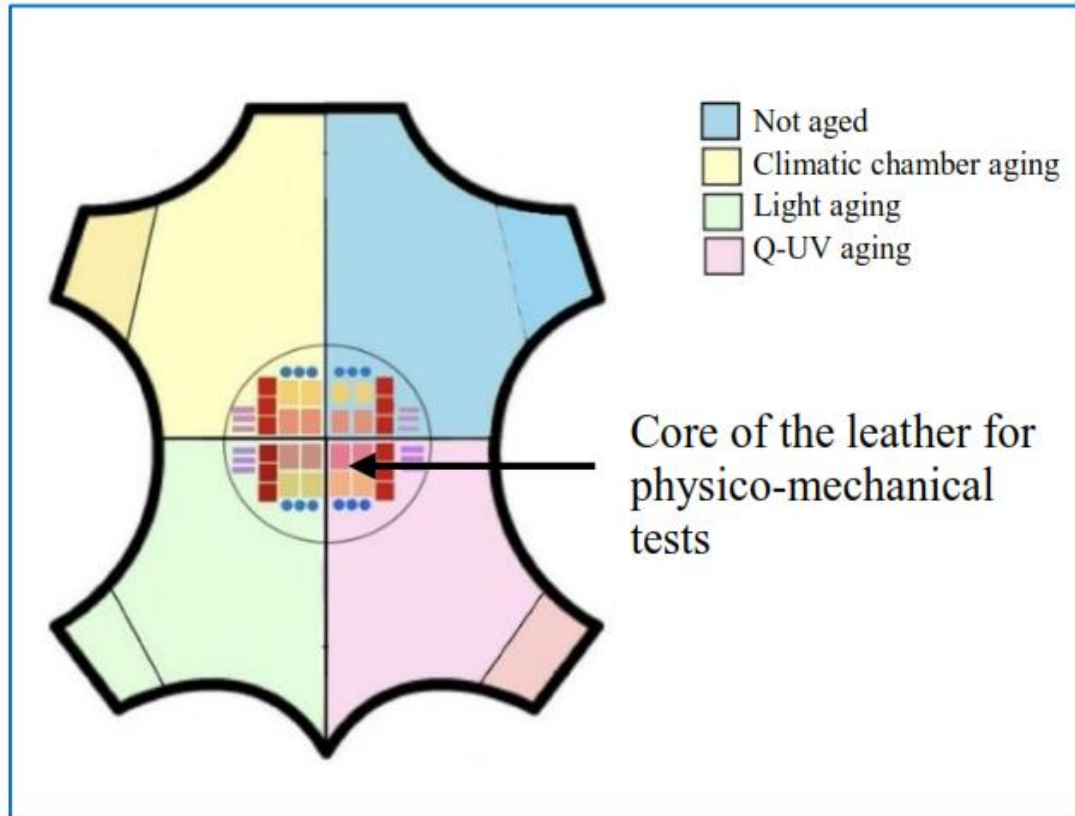


Fig 2: Diagram illustrating the arrangement of skin testing protocols.

III. RESULTS AND DISCUSSION

III.1 Physico-Mechanical Degradations

Results for Chrome-Tanned Leathers (Fig. 3)

Chrome-tanned leather serves as the benchmark in this study, given its recognized suitability for leather goods use over several decades. The results are presented in Figure 3, displaying performance loss or gain, represented as percentages relative to the new test value set at 100 for all tests.

Initially, a significant decrease in the number of rubbing cycles, especially under dry conditions, is noted after all types of aging. As suggested by literature, degradation is notably heightened by exposure to light or UV. Rubbing tests on crust leathers highlight the transfer of colored substances from the leather to the applied felt. These substances can be of various types, such as chrome or vegetable tannins, oils, and dyes used during coloring. The increased transfer with aging demonstrates either the surface migration of certain leather components, the degradation and discoloration of these

elements, the loss of fixation of elements initially linked to collagen, or a combination of these phenomena.

The rubbing test on finished leather determines the resistance of the surface finish. The positive impact of finishing on aging is notable; performance losses are less on finished leather compared to crust. This is particularly evident after light and Q-UV tests, with an improvement in performance observed in some cases. One hypothesis is that the polyisocyanate crosslinker in the finish may continue to crosslink, catalyzed either by light radiation or heat, leading to film hardening and improved abrasion resistance.

The shrinkage temperature, a characteristic of tanning, degrades slightly, with the most significant losses observed under light exposure or in the Q-UV chamber, confirming the sensitivity of chrome tanning to this type of aging.

Regarding resistance to ball impact and tearing, acceptable degradations are observed. Generally, the climate chamber and light have a more significant impact on both crust and finished leathers.

In all cases, the observed losses in mechanical performance remain acceptable relative to the required level for leather goods. Considering that chrome-tanned leather is the current reference for the successful aging of leather goods over several decades, the achieved level of accelerated aging is deemed appropriate compared to natural aging. In other words, the degradation of leather in accelerated aging does not seem to exceed that observed in natural aging.

PARTIE 2 – ÉTUDE EXPÉRIMENTALE – LONGÉVITÉ DES TANNAGES

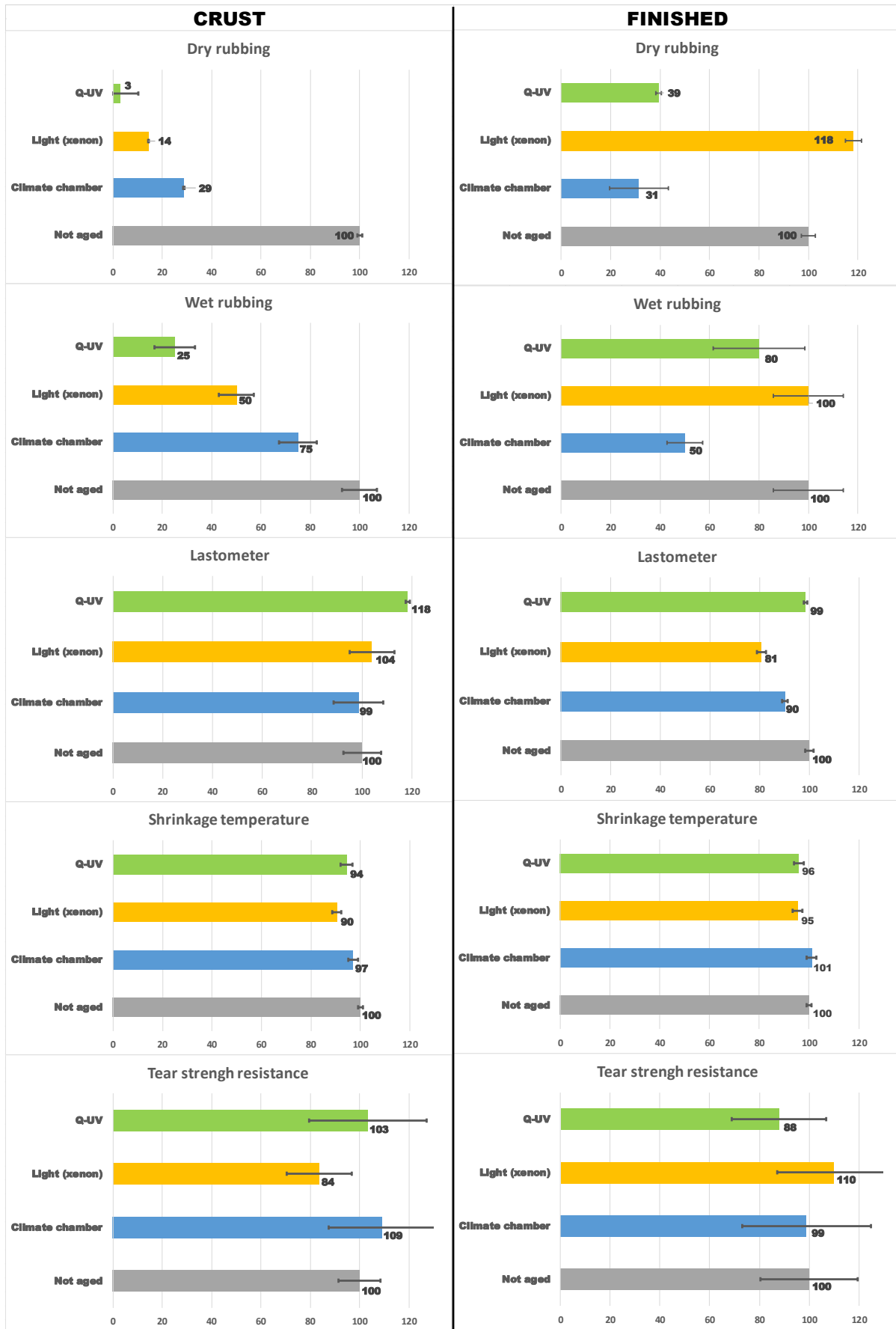


Fig. 3: Performance evolution of chrome-tanned leathers in crust and finished, expressed as a percentage of the value for non-aged leather.

Comparative Results of Different Tannages

The objective of this study is to compare two alternative tanning methods (triazine and vegetable) to chrome tanning. Chrome tanning will be considered as the reference. Therefore, all results are normalized to a percentage relative to chrome. For all obtained results, not aged chrome will be set at a value of 100 %.

The specifications presented in Table 1 will also be expressed as a percentage of chrome. However, these specifications apply only to finished leathers ready for commercialization and not to crusts. As these specifications represent what is expected from leather in use, it will be assumed that, regardless of aging, these performances will remain unchanged. The same set of specifications will be applied to new leathers and after aging.

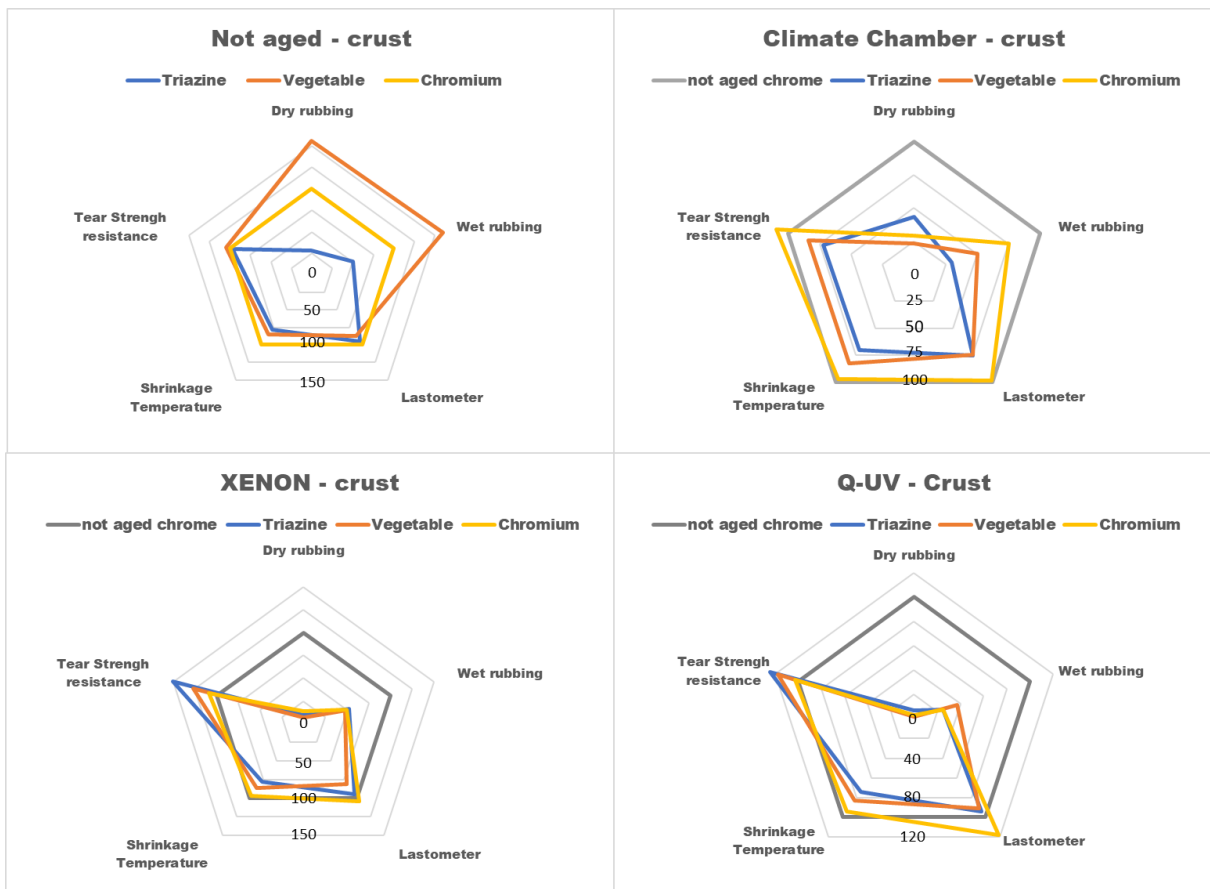


Fig 4: Comparison of alternative chromium-free crust leathers, both when new and after aging, expressed as a percentage relative to the values of chrome-tanned leather.

Crust leather:

In this case, the hides have undergone no surface finishing treatment, thus lacking protection against external factors. Figure 4 enables an analysis of how alternative tannages behave in comparison to chrome. It is notable that all tannages exhibit behavior close to chrome concerning intrinsic mechanical performances such as tear resistance and ball burst. Regarding shrinkage temperatures, alternative tannages already show a lower value at the new state, but their evolution after aging follows that of chrome, indicating no concerns about the proper tanning of the leather.

The most significant degradations emerge in surface abrasion. It has been demonstrated that chrome experiences a significant drop in its performance after aging, particularly under UV exposure. In comparison, other tanning methods degrade more or less in the same way, even though, for triazine tanning, the results on non-aged leather are significantly lower than chrome-tanned leather. In contrast, unaged vegetable-tanned leather shows better results in new condition than chrome but undergoes very large degradation after aging, especially in the Q-UV chamber or under light exposure. The literature has highlighted the limited resistance of vegetable tannins to UV radiation, resulting in immediate discoloration, which can explain these findings.

The analysis of colour changes in the laboratory leather samples, coupled with available literature (Karavana HA, et al., 2018; Ozgunay H, 2008), provides some explanatory insights (see Figure 5).

In general, the dye used during colouring, ACID RED 97, exhibits poor lightfastness. It fades during light aging and in the Q-UV chamber. However, discoloration is less pronounced on triazine tanned leather and accelerated on chrome-tanned leather. Concerning vegetable-tanned leather, discoloration is masked by the reddening of vegetable tannins under UV light.

SEM (Scanning Electron Microscopy) analyses were conducted to identify potential structural changes at the surface of the leathers (see Figure 6). It is evident that the surface topography differs between tannages. The climate chamber seems to have a more pronounced impact than light exposure on surface structure: pores are more open, and the surface appears smoother. This could be explained by the migration of oils and surface leaching due to the high humidity levels.

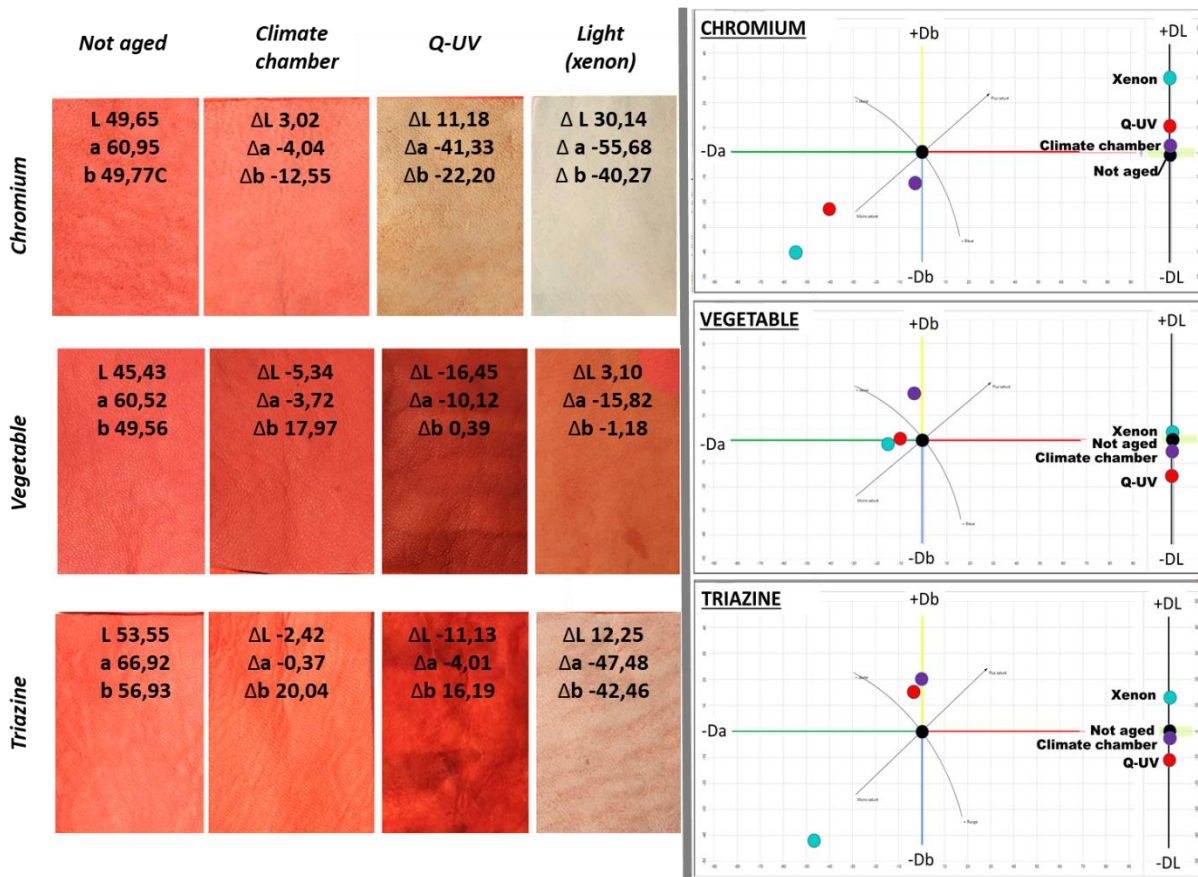


Fig 5: Visual and Colorimetric Assessment of Crust Leathers in their Initial State (L, a, b) and Alterations Post-Aging (ΔL , Δa , Δb).

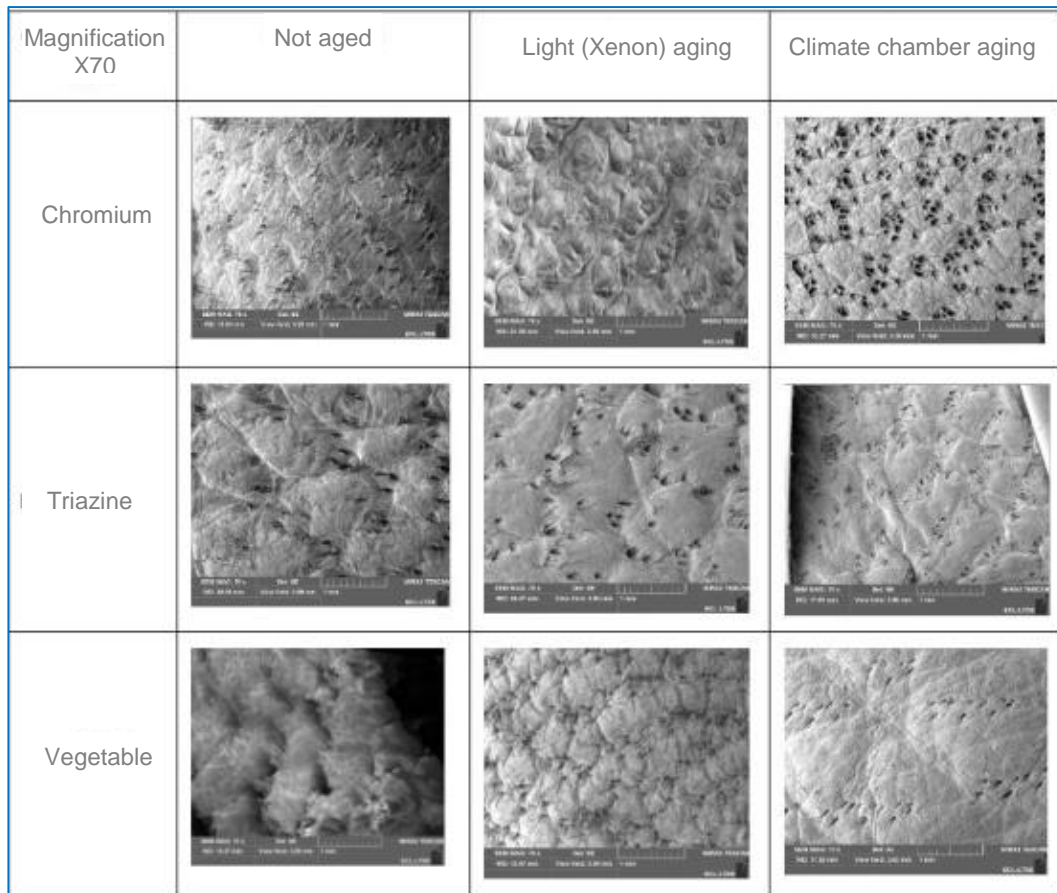


Fig 6: SEM images of the surface of crust leathers, grain side, in their new state and after aging.

Finished leather:

In this case, the hides have a surface protective layer composed of synthetic polymers such as acrylic and polyurethane. As the leathers are finished and ready for commercialization, standardised specifications could be used for comparison (see Table 1). The results are presented in Figure 7. It has been observed in finished chrome-tanned leathers that rubbing performance is less degraded in comparison than crust leather even if a loss of performance is confirmed after climatic chamber testing. Concerning light or UV exposure, rubbing resistances improve after aging. This phenomenon is observable across all tannages but is highly accentuated in triazine and vegetable tannings. Since the finishing is the same for all leathers, the hypothesis of crosslinking in the finishing layer during aging remains valid. However, this hypothesis does not fully explain the observed differences between tannages. Other components and their fixation in the leather may come into play, particularly those used in the wet end. Another factor to consider is the difference in surface structure between tanning methods, which can impact the finishing deposition. This phenomenon will be further investigated later.

Another phenomenon distinguishes crust leathers from finished leathers, and it is the behavior of vegetable-tanned leather concerning tear resistance. Although it consistently surpasses the required value in the specification sheet, the results are much lower than those obtained on chrome or triazine tanned leathers when new and after aging. They are also significantly lower than those obtained in crust. Therefore, one can infer an impact of finishing on the tear resistance performance of vegetable-tanned leather.

PARTIE 2 – ÉTUDE EXPÉRIMENTALE – LONGÉVITÉ DES TANNAGES

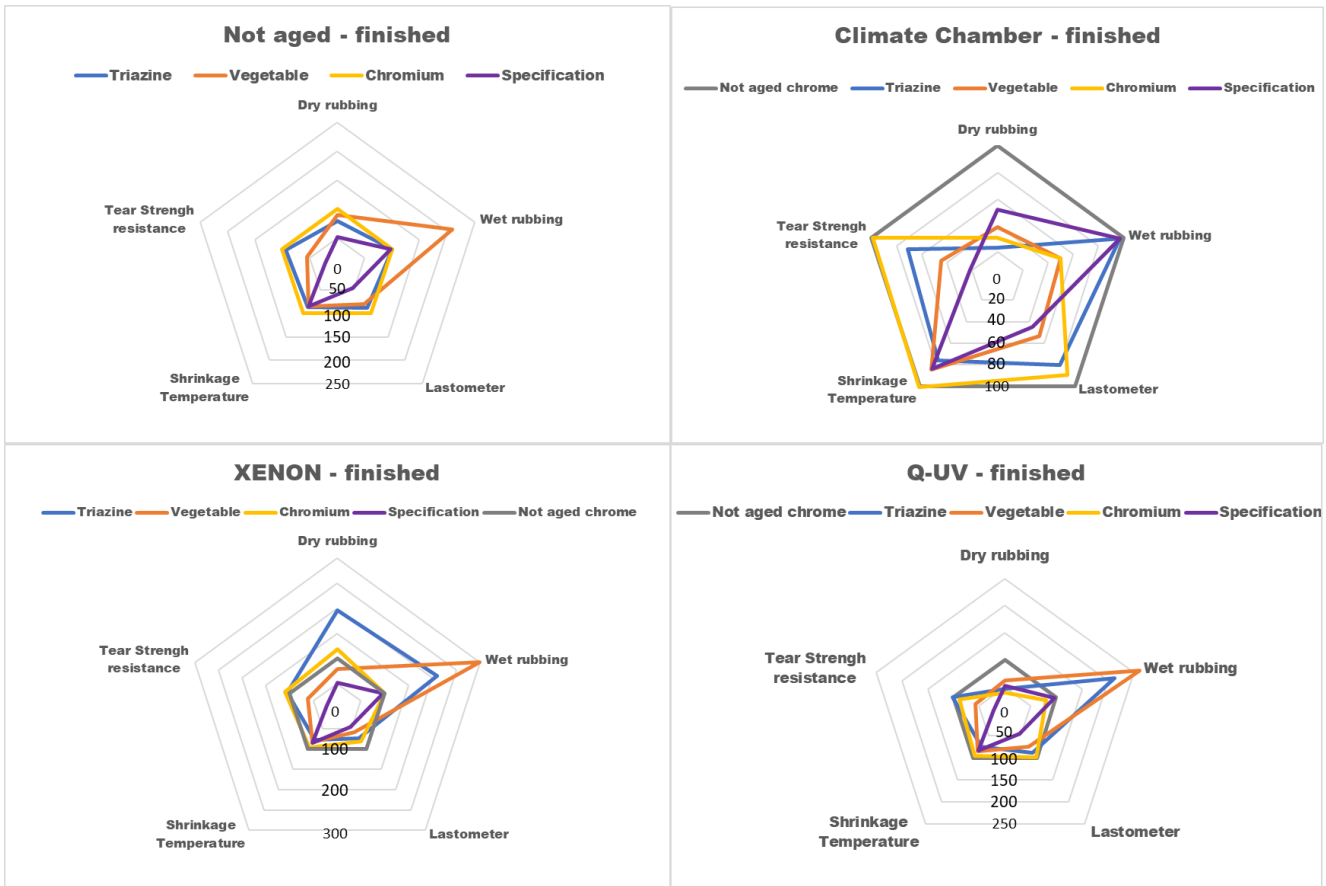


Fig 7: Comparison of alternative chromium-free finished leathers, both when new and after aging, expressed as a percentage relative to the values of not aged chrome-tanned leather.

It is noteworthy that according to the literature, the wettability and permeability of vegetable-tanned leather are generally higher than those of other leathers, which can influence how the finishing will distribute on the leather surface. To verify this, penetration and surface tension measurements were conducted on laboratory hides in the crust state using a goniometer (see Table 2 and Figure 8)). It is observed that vegetable-tanned leather has a very rapid penetration. To minimize the impact of leather porosity during surface tension measurements, the hides were compacted on a press (without the addition of heat) to allow the measurement of the drop angle before penetration. This was made possible through the video mode of the apparatus, it allowed recording of the measurements and decomposing the penetration frame by frame. This method allows to observe a stabilized state of the drop before observing penetration of the liquid in the leather.

Tanning method	Water droplet penetration time of 3µl in seconds	Average water droplet/leather contact angle in degrees	Average diiodo-methane droplet/leather contact angle in degrees	Surface Energy mN/m	Polar component mN/m	Dispersive component mN/m
Chromium	19.71 ± 2.18	125.90 ±2.03	60.38 ±3.63	30.24 ±2.62	1.89 ±0.53	28.36 ±2.09
Triazine	1.68 ± 0.05	91.07 ±3.27	68.49 ±3.94	27.03 ±3.41	3.30 ±1.19	23.72 ±2.22
Vegetable	0.90 ± 0.90	85.63 ±1.66	57.07 ±3.36	33.83 ±2.63	3.57 ±0.70	30.26 ±1.93

Table 2: Permeability and surface energy of crust leathers (goniometer).

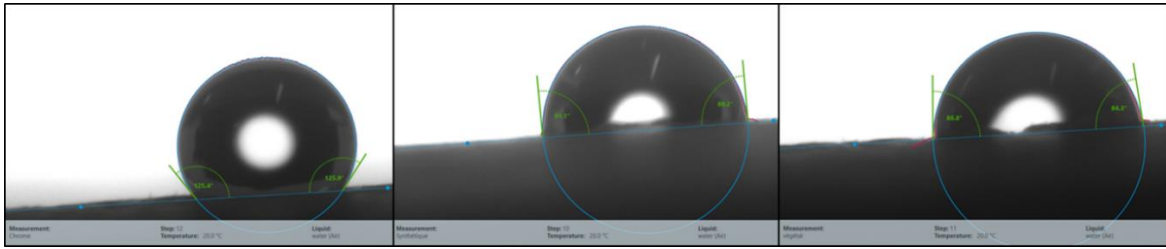


Fig 8: Capture of water droplets and their angles on the surface of different leathers: from left to right, chrome-tanned, triazine-tanned, vegetable-tanned.

In this study, we specifically observe the wettability of materials, which is influenced by phenomena commonly seen in porous materials, such as the interaction between surface energy, surface roughness, and capillarity. These factors collectively affect how liquids interact with the surface. Numerous studies have focused on establishing the link between capillarity and surface energy, with the Washburn method being applied in various fields, including certain textiles and powders (Azeem M, et al., 2017; Melki S, 2015). To compare the results obtained by the drop method with the goniometer, tests following the Washburn method were conducted on the tensiometer and are presented in Table 3 and Figure 9. It is worth noting that this method does not allow the calculation of contact angles greater than 90°.

Tanning	Capillarity constant ($\times 10^{-7}$)	Average water droplet/leather contact angle in degrees	Average diiodo-methane droplet/leather contact angle in degrees	Surface Energy mN/m	Polar component mN/m	Dispersive component mN/m
Chromium	$2,39 \pm 0.32$	> 90	66.28 ± 3.25	Incalculable	Incalculable	Incalculable
Triazine	$2,43 \pm 0.32$	83.69 ± 0.19	68.03 ± 9.86	25.1	7.9	17.1
Vegetable	$2,97 \pm 0.11$	81.59 ± 1.07	63.80 ± 2.79	27.4	7.9	19.5

Table 3: Capillarity and surface energy of crust leathers (tensiometer).

Differences in results are observed between the goniometer and tensiometer methods. The tensiometer is likely more precise since, with the goniometer, the rapid penetration of liquids introduces uncertainty about the moment the angle is taken, which should occur between the stabilization of the drop and before its penetration. However, as the chrome leather has a contact angle with water greater than 90°, the surface tension cannot be determined by the tensiometer. Nonetheless, the results maintain the same logic: confirming a higher wettability of vegetable-tanned leather. Besides having a higher surface energy, it is the structure of the fibers itself that affects the rapid penetration of water, which is significantly greater in vegetable-tanned leather. This difference in structure, as previously mentioned, is observable in SEM images of crust leathers, where chrome leather has a much more compacted surface than the other two leathers (Figure 6).

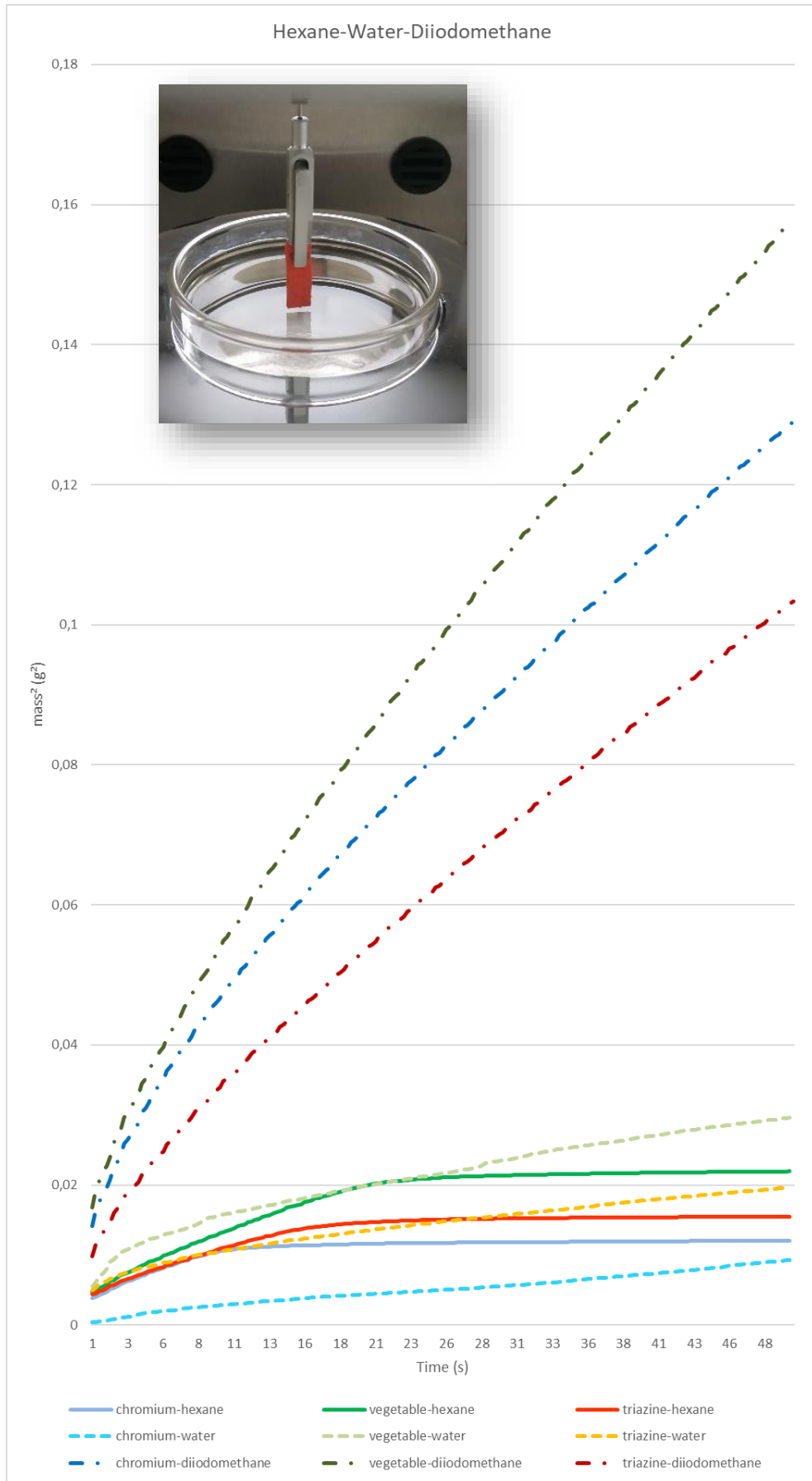


Fig 9: Mass² versus time curves on crust leather exposed to hexane-water-diiodomethane, accompanied by a photograph of the experimental setup (tensiometer).

These measurements have indeed highlighted a difference in the wettability and porosity of vegetable-tanned leather. These results, coupled with the performance losses observed in vegetable-tanned leather after finishing, may support the following hypothesis: Due to wettability, the finish penetrates more easily into vegetable-tanned leather. The resin in the finish can modify the structure of the fibers more deeply and can thus alter the tear behavior. It can particularly influence the fibers' ability to slide against each other, a property obtained through oils integrated during tanning and the moisture content in the leather.

SEM images were also taken on the surface and cross-sections of finished leathers to check for potential differences (see Figures 10 and 11). At the initial stage, the surfaces of the different leathers are quite similar, with a regular coverage of finish. After aging, pores appear on vegetable-tanned leather, suggesting that the surface finish layer is less thick, and perhaps deeper into the leather.

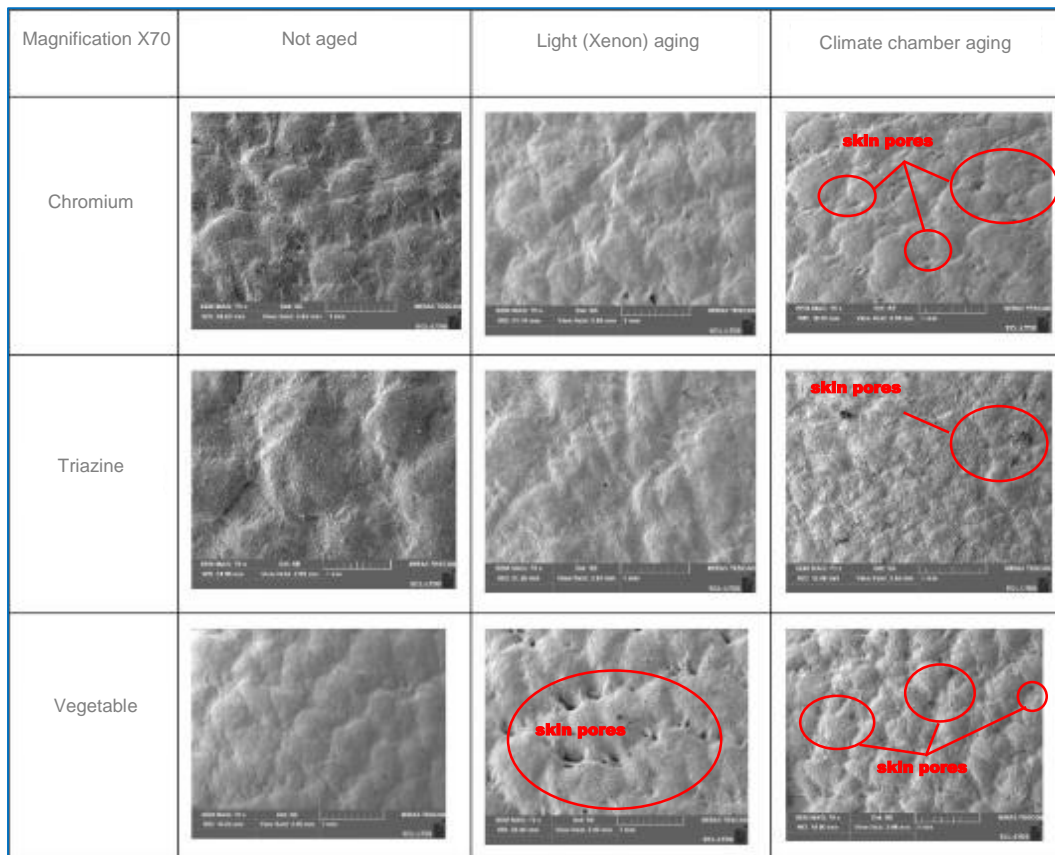


Fig 10: SEM images of the surface of finished leathers, grain side, in their new state and after aging.

The SEM images of the cross-sections support this observation; on vegetable-tanned leather, the black line representing the finish in the leather seems to be deeper into the fibers than in the other tannages. However, it is very difficult to interpret the SEM images due to the heterogeneity of the surface of a single hide as well as the variations between different hides. A more in-depth study, involving a large number of measurements at different locations on the leathers, would be necessary to draw a definitive conclusion.

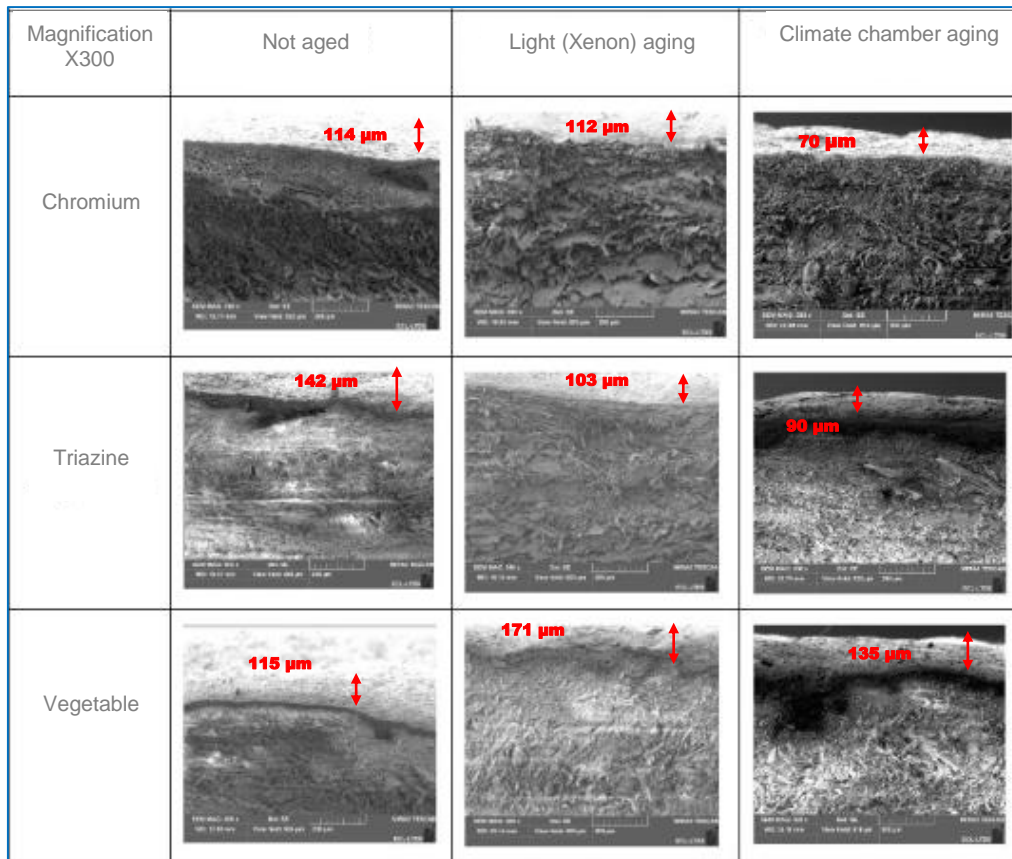


Fig 11: SEM images of the cross-section of finished leathers, in their new state and after aging.

III.2 Biodegradation

Microbial aging was conducted on crust leathers, and finished leathers for each type of tannage. As previously stated, all leathers were treated after tanning with the same concentration of TCMTB (benzothiazol-2-ylthio)methyl thiocyanate), which is a fungicide commonly used in tanneries.

The results of the microbial test showed fungal proliferation on vegetable-tanned crust leather (figure 12-C). However, triazine tanned crust leather shows no attack (figure 12-B), and for chrome-tanned leather, the presence of fungi is noticed on the corner of each piece (figure 12-A). Conversely, for finished leathers, fungal proliferation is observed on the surface of leathers to varying extents depending on the tannage. The surface of finished triazine tanned leather is entirely covered (figure 12-E), and the surfaces of the other two tannages (vegetable and chrome) are somewhat less affected (figures 12-D/F). One can deduce a greater sensitivity of vegetable tannage to fungal attacks. However, on finished leather, the finish is attacked regardless of the tannage. Since it is the same finish, one can infer a sensitivity of the finish constituents unrelated to the tannage type.

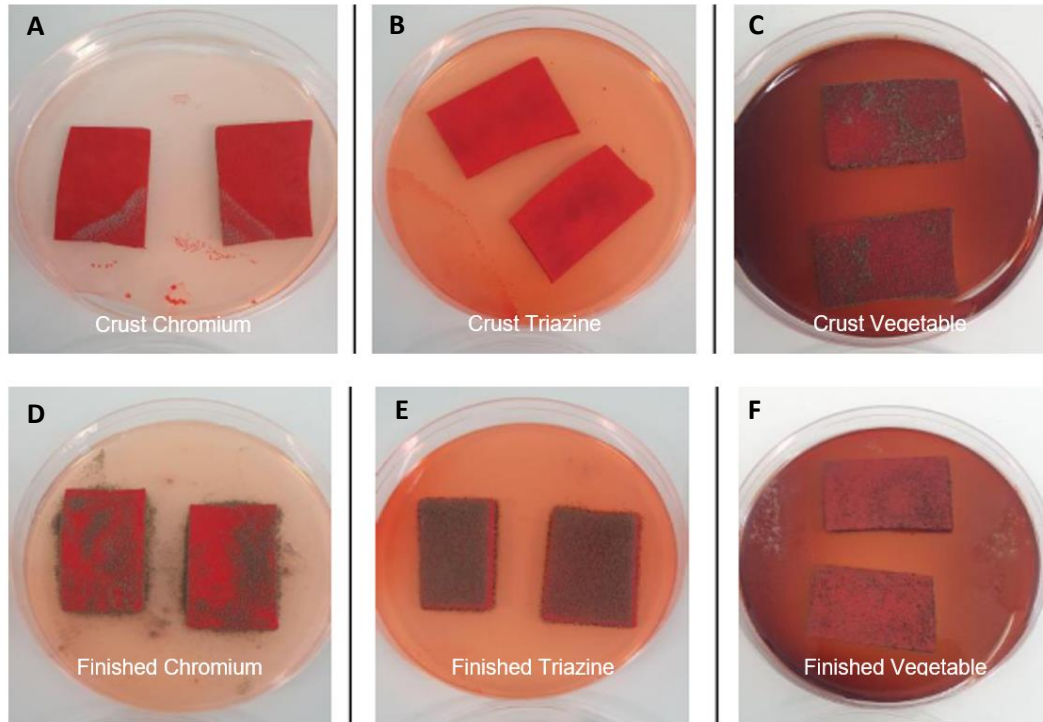


Fig 12: Microbial test results on leathers

III.3 Chemical Degradations

To highlight possible chemical degradations or transformations, Fourier-Transform Infrared (FTIR) analyses and tests for measuring soluble materials were conducted on leathers before and after aging. Skins, in crust and finished forms for each tannage type, were studied.

FTIR Analyses

The analysis of spectra on crusts before and after aging does not reveal significant modifications in the composition of the leather surface. No hydrolysis or collagen oxidation phenomena can be identified. According to the literature, unaltered collagen is characterized by peaks of C=O between 1636 and 1661 cm^{-1} (amide I), N-H, and C-N bonds between 1549 and 1558 cm^{-1} (amide II), and a set of peaks between 1450 and 1200 cm^{-1} (amide III). These peaks may be shifted due to interference from other products used during leather manufacturing (Maxwell C, et al., 2010; Narayanan P, and Janardhanan Sreeram K, 2019). In our study, these characteristic peaks at 1655, 1550, and 1452 are well-preserved for all tannages before and after aging.

However, there is a more or less pronounced decrease in the intensity of the spectrum depending on the tannages. This decrease is due to the stiffening of the leather, affecting the passage of waves through the material. Thus, vegetable-tanned leather, naturally firmer, is moderately affected regardless of aging. Chrome-tanned leather is affected only after Q-UV, while triazine tanned leather sees a significant reduction in spectrum intensity after Q-UV and Chamber aging (See Figure 13ABC). This phenomenon has been correlated with a softness test, and the results are presented in Figure 14. It is also noted that initially, triazine tanned leather is the most flexible, ahead of chrome. However, unlike chrome, triazine tanned leather stiffens significantly after aging involving humidity and temperature (Q-UV and climatic chamber). Light aging has no impact.

To delve further into the interpretation, a superposition of spectra of the wet-end products used, synthetic oil, fish oil, and acrylic resin, was performed (See Figure 13DE). It appears that only synthetic oil could be found on the surface of new or aged crust leathers. The observed differences after aging in the 1250 cm^{-1} to 1000 cm^{-1} range could be related to a modification of this oil, either transformation or migration. This could be linked to leather stiffening (See Figure 13F).

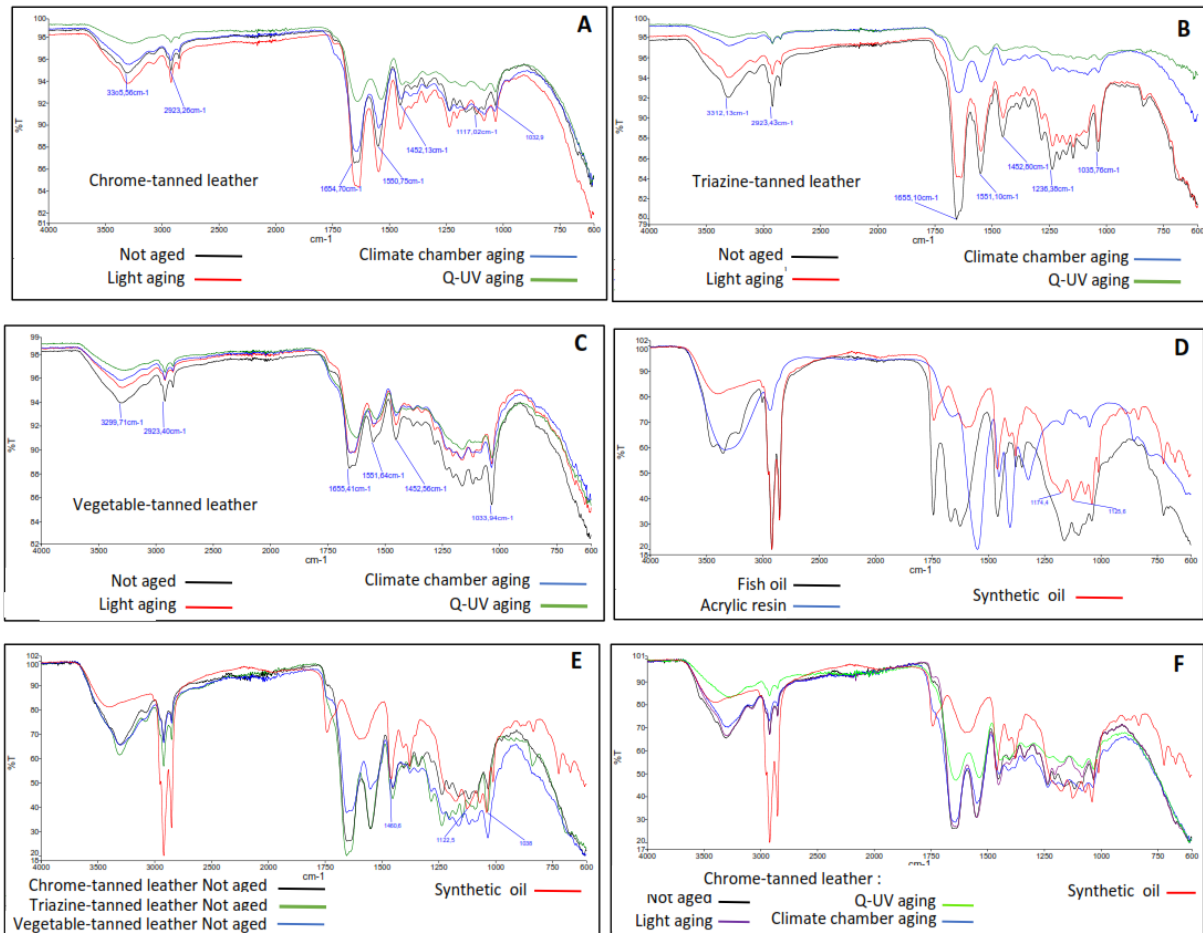


Figure 13 : Infrared spectra of crust leather before and after aging

A: chrome-tanned / B: triazine-tanned / C: vegetable-tanned / D: Infrared spectra of tanning agents / E: Overlay of IR spectra of synthetic oil and various crust leathers / F: Overlay of IR spectra of synthetic oil and chrome-tanned crust before and after aging.

The analysis of spectra on finished leather before and after aging also does not reveal significant changes in the surface composition of the leathers. This is primarily a reflection of the finishing; the characteristic peaks of leather are no longer visible, and the overall spectrum is largely masked by the final finishing layer composed of a polyurethane and silicone blend. While differences in spectrum intensity are present, they are less pronounced. Softness tests indicate a stiffening of the leathers due to finishing, with a relatively less significant loss of flexibility than observed in crust. Triazine tanning, initially more flexible than others, remains the most affected after aging. Overall, finishing appears to play a protective role in relation to leather.

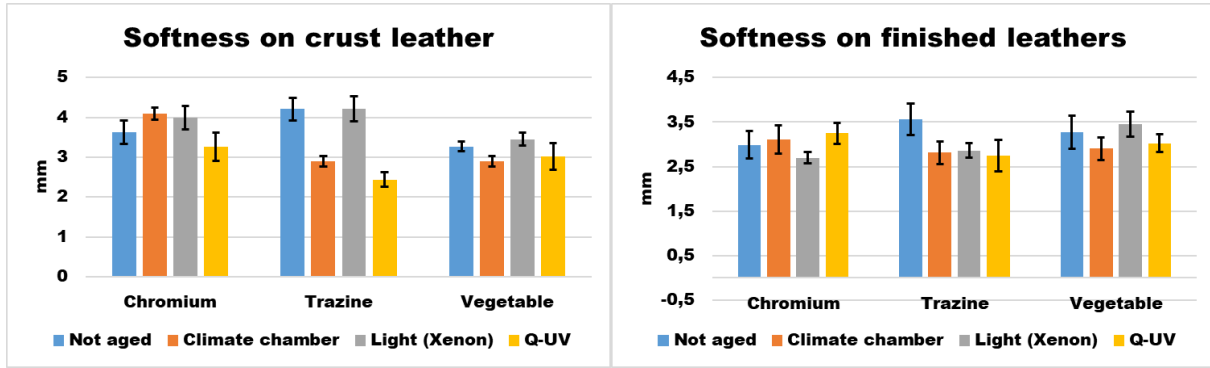


Fig 14: Softness measurements according to standard 17235 for crust and finished leathers before and after aging

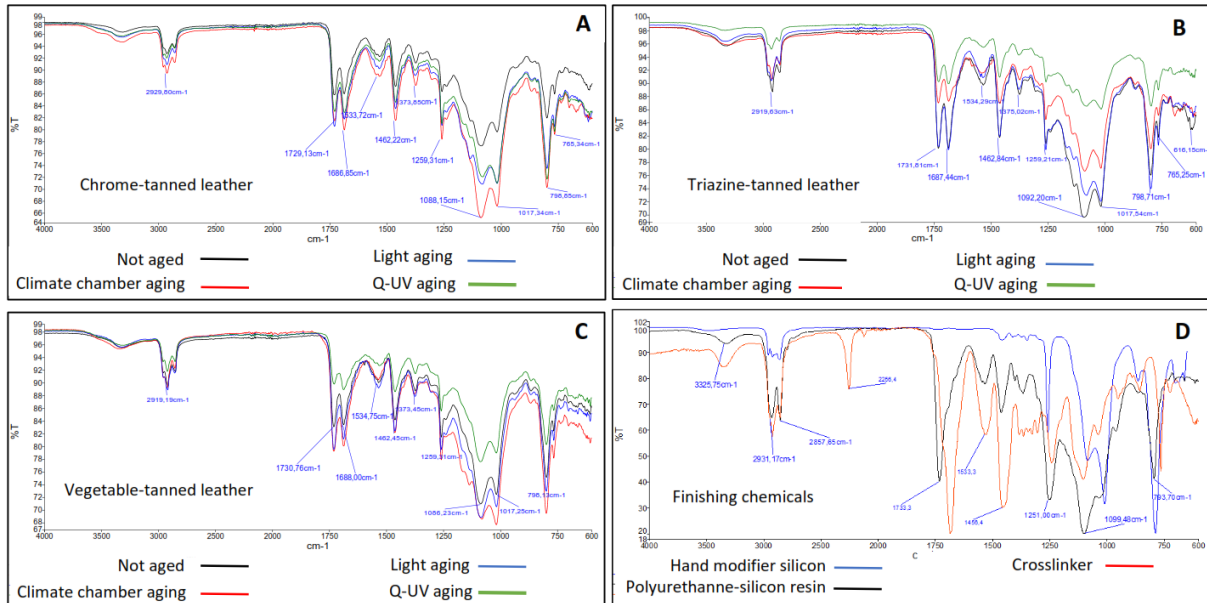


Fig 15: Infrared spectra of finished leather before and after aging, A: chrome / B: triazine / C: vegetable D: Infrared spectra of finishing products.

Extractable Substances

Analyses of water-soluble substances and substances extractable in dichloromethane (mainly corresponding to fats) were conducted. Previous studies by Ollé & al have highlighted an increase in extractable substances with leather degradation. The degradation of leather involves chemical transformations and a loss of cohesion. Bonds between collagen molecules and tannins or fats can be broken, increasing the amount of extractable matter.

The results are presented in Figure 16. Differences before and after aging are more noticeable in crust leathers than in finished leathers. As observed in previous analyses, finishing confirms its protective role for leather against various types of aging. Regarding crusts, the behavior varies depending on the tannages.

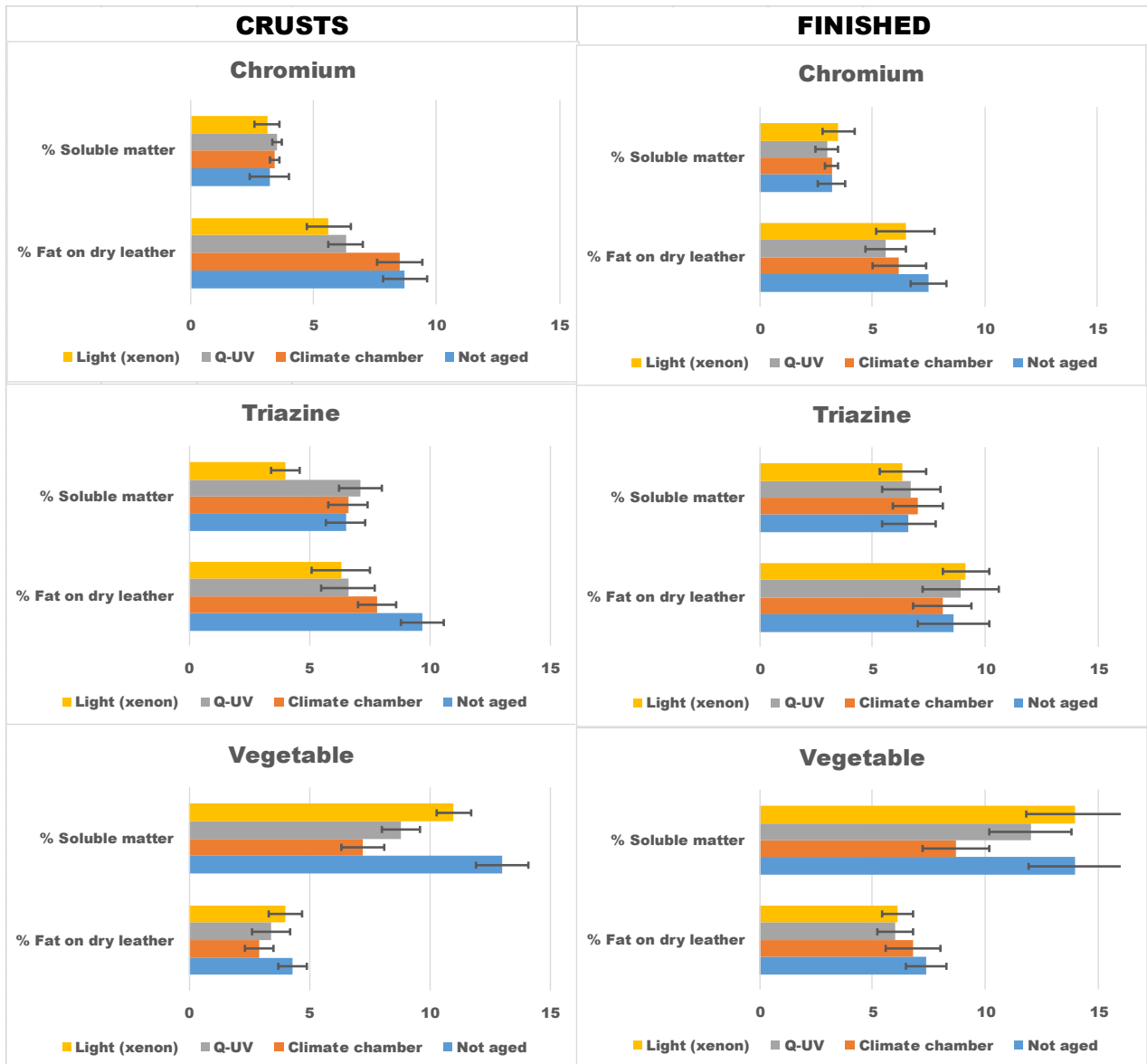


Fig 16: Extractable fat and soluble matter rates on crust and finished leathers before and after aging

For chrome-tanned leather, a decrease in extractable fats is observed after xenon and Q-UV aging. It is possible that, under light exposure, some fats migrated and evaporated. Concerning soluble substances, there is no significant difference between new and aged chrome leather: the bonds established between different constituents (colorants, tannins, resin) are strong covalent bonds, as expected for this type of tannage (olaxion and oxolation of chrome complexes). Chrome tanning imparts a strongly cationic character that promotes the fixation of other anionic elements such as colorants, oils, or resins (Covington, 2019).

For triazine tanned leather, a decrease in extractable fats is observed after all types of aging, particularly in the presence of light. Similar to chrome-tanned leather, some fats seem to have been eliminated during aging. It is worth noting that initially, triazine tanned leather contains more fats. For soluble substances, both new and after aging, the proportion is higher than on chrome leather. This can be explained by a lower density of covalent bonds, as triazine does not allow complexation; the bonds involved in tanning are partly covalent and partly ionic or hydrogen. Moreover, bonds with colorants, fats, and resins are purely ionic or hydrogen. This results in easier extraction. However, results before and after aging show no significant degradation. There is no increase in soluble

substances: the bonds between collagen and different constituents do not seem to have been altered. Conversely, with light aging, a decrease in extractable substances is observed: light alone, without water presence, might be responsible for strengthening certain bonds.

For vegetable-tanned leather, the quantity of fats is proportionally lower compared to other tanning chemistries, but vegetable-tanned leather has the peculiarity of swelling during tanning, absorbing a large amount of tannins. As the fat content is weighed against the total weight, the percentage is lower. The quantity of extractable substances is very high compared to other tanning chemistries. This can be explained by the presence of non-tanning elements in vegetable tannins, providing physical filling of the leather but not being fixed, and by the weak bonds formed during vegetable tanning (mostly hydrogen bonds). Finally, like triazine tanned leather, colorants, oils, and resins are mainly fixed by hydrogen or ionic bonds. After aging, the extractable quantity decreases. Several phenomena could be the reason for this. Firstly, some non-tanning elements of tannins may be extracted and "washed out" during aging. Secondly, studies have highlighted the formation of covalent bonds when vegetable-tanned leather is subjected to temperature, which could lead to a decrease in extractable substances. This is notably supported by the results established by A. Pizzi (Pizzi A, 2021).

When drawing a parallel between increasing rigidity of leathers (Figure 14) and the extractable fats on the leather before and after aging, no direct correlation appears. Indeed, all leathers show a decrease in fats after aging, which should lead to their stiffening. However, this is not the case. Nevertheless, according to the synthesis by Yury Mironovich Volkovich & Al, studies of the porous structure of leather have highlighted that collagen in leather consists of elements and pores of different sizes, ranging from 1 nm to 200 μm , forming micro-, meso-, and macro-structures. These structures influence the leather's ability to retain moisture and maintain its flexibility. It has been demonstrated that the type of tanning strongly influences these structures and can modify the intrinsic flexibility of leather by determining how oils and moisture will be distributed to ensure the final flexibility of the leather. Triazine tanned leather, relatively recent on the market, has not been studied in this regard until now, but it can be assumed that its porous structure does not allow for the same flexibility as chrome-tanned leather, and the loss of fat may impact its flexibility more significantly (Yury Mironovich Volkovich et al., 2014).

IV. CONCLUSIONS

The aim of this study is to verify whether triazine-based tanning and a combination of synthetic tannin and vegetable tannins can compete in terms of longevity with chrome tanning. Artificial aging processes were applied to leathers tanned with the three types of tannins. These aging methods involved a combination of heat/humidity, UV exposure, and microbial conditions. Physico-mechanical and chemical measurements were conducted to characterize potential degradations and compare them.

Chrome tanning served as the reference in this study, as it is widely used and provides satisfactory results in applications today. All aging processes applied had consequences on the physico-mechanical performances of the leathers, but they did not disqualify them for application. In fact, in all cases of aging and regardless of the tanning method, the performances obtained on finished leathers met the specifications for leather goods, except for wet rubbing after climate chamber. However, alternative tannings are equal or better than chrome in this regard.

Few differences in behavior were observed depending on the tanning method. Initially, dry and wet rubbing on crust are the factors most affected after aging. However, these findings need to be considered in the context of results on finished leathers. The finishing played an essential role in the rubbing test and leather discoloration. Results on finished leathers showed little degradation or even improvement after aging, which could be attributed to the curing of the finishing layer through enhanced polymer cross-linking under the influence of heat and light. The study also highlighted structural differences on the leather surfaces based on the tanning method. These differences were observable through scanning electron microscopy (SEM) and measurements of water penetration and surface tension. Chrome-tanned leather, for instance, demonstrated significantly higher hydrophobicity than triazine or vegetable tanned leathers. The increased wettability of vegetable-tanned leather could alter the distribution of aqueous finishing at the leather surface, potentially influencing other mechanical properties such as tear resistance. Hence, it is crucial to tailor the finishing applied to leather according to the tanning method, especially for vegetable tanning, to limit penetration and enable a surface finishing film that fulfills its protective function without modifying the internal structure responsible for the leather's mechanical properties.

Accelerated aging of leathers did not reveal a modification of the chemical composition by FTIR based on tanning methods. Collagen structure remained unchanged in crust leathers after aging, regardless of the tanning type. There were variations in a zone that could correspond to a modification of the synthetic oil used in the wet-end process. Similarly, peak intensities varied with aging when the sample stiffened. This was particularly evident after Q-UV aging, with triazine tanned leather being the most affected. Measurement of soluble substances before and after aging confirmed no major modifications. Thus, it is hypothesized that it is not the leather itself that is modified, but compounds such as wet-end oil may have been leached or altered, leading to leather stiffening. Analysis of fat extraction shows that all tanning methods experience a decrease in the oil content in leather after aging, confirming the previous hypothesis. However, for chrome-tanned leather, the loss of fat cannot be directly correlated with a loss of flexibility. Other phenomena such as fiber structure and porosity and their impact on the distribution of water and oils, which differ from one tanning method to another, need to be taken into account. A more in-depth study on this point is required for a more comprehensive interpretation. In all cases, finished leathers exhibited significantly improved behavior during aging, emphasizing the importance of this protective layer for the longevity of leathers regardless of the tanning method. Regarding biodegradation, vegetable-tanned crust leather showed less resistance to fungi. However, on finished leathers, proliferation occurred for all tanning types, indicating that this test is not discriminatory in its current form.

In conclusion, triazine-based tanning and vegetable tanning are viable alternatives to chrome tanning for leather used in leather goods. Accelerated aging did not reveal any limitations to their longevity compared to what is expected in terms of performance for this type of leather. However, a few points of caution are to be highlighted:

- Finishing is a crucial element for preserving performance over time, and it must be adapted to the surface structure of each type of tanning, especially vegetable tanning, which can deteriorate certain mechanical performances based on its penetration into the fibers.
- The stiffening of leather during aging is linked to the loss of a portion of fats. However, triazine-tanned leather, likely due to its specific porous structure, is highly sensitive to this phenomenon. Further study would be necessary to identify the right combinations and proportions of oils/tannins to ensure the maintenance of leather softness during aging.

ACKNOWLEDGMENTS

We extend our sincere gratitude to CTC, FFTM, LVMH, Richemont and Tanneries Haas for their generous funding and support throughout this project. Additionally, we would like to thank leather

engineering students, M. Neris, E. Rolland, L. Soubeyran and J. Viricel for their contributions to the experiments, as well as M. Catherin for his assistance with SEM measurements.

REFERENCES

- Azeem M, Boughattas A, Wiener J,, Havelka A, 2017. Mechanism of liquid water transport in fabrics; A review. *Fibres and Textiles* 4, 58–65.
- Bacardit A, Cobos M, Font J, 2010. Study of the effect of temperature, relative humidity and UV radiation on Wet White leather ageing. *JALCA CV*.
- Bacardit A, Jorba M, Font J, 2012. Study of the effect of temperature, relative humidity and UV radiation on chrome-tanned leather ageing. *JALCA CVII*.
- Bacardit A, Jorba M, Font J, Shendrick A, Ollé L, 2011. Biodegradation of Leather Tanned with Inorganic Salts. *JSLTC* 95.
- Chahine, C., 2013. *Cuir et parchemin ou La métamorphose de la peau*. CNRS éd, Paris.
- Clariant International LTD (CH), 2010. BREVET. WO 2010/130311 A1.
- Covington, D., 2019. *Tanning Chemistry: The Science of Leather*, 2° Edition. ed. The Royal Society of Chemistry.
- ECHEA, n.d. European CHimicals Agency, Sodium p-[(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]benzenesulphonate [WWW Document]. URL <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/5491/2/2> (accessed 1.16.24).
- Facchin M, Gatto V, Samiolo R, Conca S, Santandrea D,, Beghetto V, 2024. May 1,3,5-Triazine derivatives be the future of leather tanning? A critical review. *Environmental Pollution* 345.
- ISO, 2019. ISO 846:2019 - Plastiques — Évaluation de l'action des micro-organismes.
- ISO, 2018a. ISO 11640:2018 | IULTCS/IUF 450 - Cuir — Essais de solidité des coloris — Solidité des coloris au frottement en va-et-vient.
- ISO, 2018b. ISO 4048:2018 - Cuir — Essais chimiques — Dosage des matières solubles dans le dichlorométhane et des acides gras libres.
- ISO, 2018c. ISO 4098:2018 | IULTCS/IUC 6 - Cuir — Essais chimiques — Dosage des matières solubles dans l'eau, des matières inorganiques solubles dans l'eau et des matières organiques solubles dans l'eau.
- ISO, 2015a. ISO 3379:2015 | IULTCS/IUP 9 - Cuir — Détermination de l'extension et de la résistance à la traction de la surface (méthode de la bille).
- ISO, 2015b. ISO 3380:2015 Leather — Physical and mechanical tests — Determination of shrinkage temperature up to 100 °C.
- ISO, 2015c. ISO 17228:2015 | IULTCS/IUF 412 - Cuir — Essais de solidité des coloris — Changement de couleur avec vieillissement accéléré.

- ISO, 2014. ISO 105-B02:2014 - Textiles — Essais de solidité des coloris — Partie B02: Solidité des coloris à la lumière artificielle: Lampe à arc au xénon.
- ISO, 2012a. ISO 11642:2012 | IULTCS/IUF 421 -Cuir — Essais de solidité des coloris — Solidité des coloris à l'eau.
- ISO, 2012b. ISO 11641:2012 | IULTCS/IUF 426 - Cuir — Essais de solidité des coloris — Solidité des coloris à la sueur.
- ISO, 2011a. ISO 3377-1:2011 | IULTCS/IUP 40 - Cuir — Essais physiques et mécaniques — Détermination de la force de déchirement — Partie 1: Déchirement d'un seul bord.
- ISO, 2011b. ISO 17235:2011 | IULTCS/IUP 36 - Cuir — Essais physiques et mécaniques — Détermination de la souplesse.
- ISO, 2005. ISO 4684:2005 - Cuir — Essais chimiques — Détermination des matières volatiles.
- Izquierdo, E., 2016. Caractérisation des effets de la chaleur sur des cuirs de tannage végétal et développement d'une stratégie de restauration par voie enzymatique. Université de Cergy-Pontoise-France.
- Karavana HA, Onem E, Yorgancioglu A, Efendioglu NO, Zengin ACA,, Bitlisli BO, 2018. Comparative Study on the Light Fastness Properties of Different White Tanning Agents. Presented at the International Conference on Advanced Materials and Systems (ICAMS), The National Research & Development Institute for Textiles and Leather-INCDTP, pp. 269–274.
- Kopitar D, Zuvala Bosnjak F, Akalovic J, Skenderi Z, 2022. Thermophysiological properties of bovine leather in dependence on the sampling point, tanning and finishing agents. *Journal of Industrial Textiles* 51, 89068–89248.
- Kowalska M, Przybylek M,, Zbikowska A, 2015. Comparison of Physico-mechanical and Physico-chemical Properties of Leather Tanned Using Different Methods. *JSLTC* 99, 302–306.
- Larsen, R., 2008. The Chemical Degradation of Leather. *CHIMIA International Journal for Chemistry* 899–902.
- Maxwell C, Bell N, Kennedy C,, Wess T, 2010. X-ray diffraction and FT-IR study of caprine and ovine hide. *The Paper Conservator* 29:1, 55–62.
- Melki S, 2015. Etude du mouillage des structures fibreuses multi echelles:: Robustesse de l'hydrophobicité. UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE.
- Narayanan P,, Janardhanan Sreeram K, 2019. Is screening of genuine leather possible? Presented at the XXXV IULTCS CONGRESS, Desden (Allemagne).
- Ollé L, Jorba M, Castell JC, Font J, Bacardit A, 2011a. Comparison of Weathering Variables on Chrome-Tanned and Wet-White Leather Ageing. *JSLTC*.
- Ollé L, Jorba M, Font J, Bacardit A, 2011b. Comparison of the Effect of the Tropical Test on Both Chrome-tanned and Wet-white Upholstery Leather. *JSLTC*.
- Owens D.K., Wendt R. C., 1969. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer science*.

Ozgunay H, 2008. Lightfastness Properties of Leathers Tanned With Various Vegetable Tannins. JALCA 103, 345–351.

Pizzi A, 2021. Covalent and Ionic Bonding between Tannin and Collagen in Leather Making and Shrinking: A MALDI-ToF Study. Journal of Renewable Materials.

Simon C., 2002. Thèse. Copolymères à base de tannins et déchets lignocellulosiques avec des matériaux synthétiques en substitution des sels de chrome pour applications en flexibilité. (Sciences et Technologies Industrielles). Université de Nancy 1.

Uddin MM, Hasan MJ, Mahmud Y, Tuj-Zohra F, Ahmed S, 2020. Evaluating Suitability of Glutaraldehyde Tanning in Conformity with Physical Properties of Conventional Chrome-Tanned Leather. Textile & Leather Review 3(3), 135–145.

Yury Mironovich Volfkovich, Anatoly Nikolaevich Filippov, Vladimir Sergeevich Bagotsky, 2014. Part III Biological Materials- 12 Hide and Skin of Mammals, in: Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology, Engineering Materials and Processes. Springer, pp. 251–263.

Figures Legends

Fig 1: Details of the leather manufacturing process according to the three tanning methods

Fig 2: Diagram illustrating the arrangement of skin testing protocols.

Fig 3: Performance evolution of chrome-tanned leathers in crust and finished, expressed as a percentage of the value for non-aged leather.

Fig 4: Comparison of alternative chromium-free crust leathers, both when new and after aging, expressed as a percentage relative to the values of chrome-tanned leather.

Fig 5: Appearance and colorimetric measurements of crust leathers in their new state and after aging.

Fig 6: SEM images of the surface of crust leathers, grain side, in their new state and after aging.

Fig 7: Comparison of alternative chromium-free finished leathers, both when new and after aging, expressed as a percentage relative to the values of chrome-tanned leather.

Fig 8: Capture of water droplets and their angles on the surface of different leathers: from left to right, chrome-tanned, triazine-tanned, vegetable-tanned.

Fig 9: Mass² versus time curves on crust leather exposed to hexane-water-diiodomethane, accompanied by a photograph of the experimental setup (tensiometer).

Fig 10: SEM images of the surface of finished leathers, grain side, in their new state and after aging.

Fig 11: SEM images of the cross-section of finished leathers, in their new state and after aging.

Fig 12: Microbial test results on leathers

Fig 13 : Infrared spectra of crust leather before and after aging: A. chrome / B. triazinec / C. vegetable
D: Infrared spectra of tanning agents / E: Overlay of IR spectra of synthetic oil and various crust leathers
/ F: Overlay of IR spectra of synthetic oil and chrome crust before and after aging.

Fig 14: Softness measurements according to standard 17235 for crust and finished leathers before and after aging

Fig 15: Infrared spectra of finished leather before and after aging: A. chrome / B. triazine / C. vegetable
D: Infrared spectra of finishing products.

Fig 16: Extractable fat and soluble matter rates on crust and finished leathers before and after aging

Tables Legends

Table 1: Details of the specifications selected for the study.

Table 2: Permeability and surface energy of crust leathers (goniometer).

Table 3: Capillarity and surface energy of crust leathers (tensiometer).

Conclusion de l'étude de durabilité et fondements pour l'ACV comparative

L'analyse de la durée de vie des cuirs est essentielle, car elle permet de comparer les procédés de tannage sur une base commune en termes de performance et de durabilité. En effet, la durée de vie d'un produit influe directement sur son impact environnemental dans le cadre de l'Analyse du Cycle de Vie (ACV). Un article dont la durée de vie est plus courte devra, pour une comparaison équitable, voir son impact environnemental multiplié en fonction de cette différence.

Cette étude sur la durabilité des cuirs issus de différents procédés de tannage – chrome, triazine et végétal – a permis de mettre en évidence des performances comparables en termes de longévité et de résistance aux vieillissements artificiels. Bien que des différences aient été observées, notamment en ce qui concerne la rigidité du cuir et sa résistance à la dégradation mécanique, les résultats indiquent que les tannages alternatifs, tels que ceux à base de triazine et végétal, représentent des alternatives viables au tannage au chrome, sous réserve d'adopter des finitions adaptées à leur structure spécifique. En outre, ces résultats montrent que la durée de vie des cuirs dans un contexte de maroquinerie est comparable pour les trois types de tannage. Actuellement, le cuir tanné au chrome remplit sa fonction en maroquinerie de luxe pendant au moins 10 ans. Sur la base des résultats de tests de vieillissement, et bien que la corrélation entre vieillissement accéléré et vieillissement réel soit difficile à établir avec précision, on peut admettre que les autres types de tannages atteignent également cette longévité. Ce constat constitue un point de départ essentiel et un postulat fondamental pour les analyses à venir. Les ACV qui suivront pourront se baser sur la même "fonction" (l'utilisation en maroquinerie durant une dizaine d'années) pour effectuer les comparaisons d'impact environnemental. Cela permettra de garantir une évaluation cohérente et fiable des impacts écologiques.

Le chapitre suivant de cette thèse approfondira l'ACV des trois procédés de tannage, en utilisant ce postulat de longévité identique pour l'évaluation des impacts environnementaux. L'objectif sera de mettre en lumière les différences significatives entre ces procédés en termes d'empreinte écologique, en tenant compte des critères tels que la consommation d'énergie, la gestion des ressources, et la génération de déchets, de la production des matières premières à la fabrication du cuir en crust.

The image features a close-up of a person's hands cupping a mound of dark, rich soil. A small, young green plant with two leaves is growing from the soil. The background is a soft, out-of-focus green. Overlaid on the image is a decorative frame consisting of a solid black outer border and a dashed black inner border, both with a scalloped, shield-like shape. In the center of this frame is a white circular area containing the title text in blue, bold, uppercase letters.

PARTIE 3 :
ÉTUDES DE CAS –
ACV COMPARATIVES
DE TANNAGES

Introduction

L'analyse du cycle de vie (ACV) est un outil essentiel pour évaluer l'impact environnemental des différents procédés de tannage et guider les choix vers des solutions plus durables. Après avoir établi un cadre théorique et étudié la longévité des cuirs issus de divers tannages, cette troisième partie se concentre sur l'ACV des procédés, avec une approche structurée permettant de comparer leurs performances environnementales.

Nous commencerons par définir les objectifs et le périmètre de l'étude, en précisant les méthodes et bases de données utilisées pour garantir la fiabilité des résultats. Ensuite, une première série d'ACV sera menée sur des cuirs tannés en laboratoire, afin d'obtenir des résultats comparables dans un cadre maîtrisé. Ces analyses permettront d'établir des inventaires précis des flux entrants et sortants, puis d'évaluer leurs impacts environnementaux à l'aide d'indicateurs pertinents.

Dans un second temps, l'ACV sera appliquée aux procédés en conditions industrielles, en collaboration avec quatre tanneries partenaires. Chaque étude portera sur une comparaison spécifique : triazine/chrome sur veau, végétal/chrome sur bovin, et triazine/chrome sur crocodilien. Pour chacune d'elles, les données seront collectées directement sur site, en intégrant les flux de matières premières, d'énergie et d'émissions. Une analyse approfondie des impacts sera réalisée, permettant d'identifier les leviers d'amélioration propres à chaque configuration industrielle.

Les résultats obtenus constitueront une base essentielle pour la réflexion sur l'optimisation environnementale des procédés de tannage. La discussion et la mise en perspective de ces données seront abordées dans la partie suivante, afin d'affiner les recommandations pour une industrie du cuir plus respectueuse de l'environnement.

I. Définition des objectifs et du champ de l'étude

I.1. Objectifs

L'objectif de l'étude est l'analyse d'un point de vue impact environnemental des différents procédés de tannage qui sont ou pourraient être utilisés pour la réalisation de cuirs : chrome, végétal, synthétique. L'option envisagée est d'insérer cette étude dans le cadre théorique et méthodologique du bilan écologique et plus précisément l'Analyse du Cycle de vie. Cette méthode apporte notamment une approche quantitative qui permet une évaluation de l'impact environnemental la plus exhaustive possible. Ainsi, il sera identifié de manière détaillée, pour chacun des tannages étudiés, l'impact des différentes étapes et éléments entrant dans la fabrication du cuir, tout en considérant différentes espèces animales. De plus, l'analyse se propose de réaliser diverses comparaisons entre les procédés afin de déterminer les pratiques les plus écologiques.

Afin de maîtriser un maximum de paramètres, l'étude se déroulera à plusieurs échelles. Tout d'abord, au niveau laboratoire avec les différents types de tannage mais sur une seule espèce animale, les mesures sont ainsi facilitées, puis dans un cadre industriel sur plusieurs sites de production représentatifs de plusieurs tannages et plusieurs espèces. Ils seront décrits par la suite.

I.2. Partenaires industriels de l'étude

Cette étude a été réalisée avec l'appui de différents partenaires industriels, qui ont fourni des données sur les différents procédés de tannage. Ces tanneries sont listées dans le tableau 1, leurs procédés, dans la limite de la confidentialité, seront détaillés dans la suite de ce rapport.

Tannerie	Espèce	Tannage	Sites de production
Tannerie 1	Veau	Sulfate de chrome	France
Tannerie 1	Veau	Dérivé de triazine	France
Tannerie 2	Gros bovin	Sulfate de chrome	France
Tannerie 2	Gros bovin	Végétal ultra rapide	Europe occidentale
Tannerie 3	Alligator	Sulfate de chrome	Italie
Tannerie 3	Alligator	Dérivé de triazine	Italie
Tannerie 4	Bovine	Sulfate de chrome	France

Tableau 1 : Détail des partenaires industriels

I.3. Unité fonctionnelle et champ de l'étude

I.3.1 Caractéristique du cuir et Unité fonctionnelle

Les cuirs concernés par cette étude sont destinés au marché de la maroquinerie de luxe. Trois systèmes de tannages sont étudiés : le tannage au sulfate de chrome, le tannage végétal ultra rapide (sur la base d'un pré-tannage synthétique) et le tannage au dérivé de triazine.

Bien que ces cuirs aient la même destination en maroquinerie, il faut noter qu'ils ont d'un point de vue sensoriel des différences notables. Le cuir tanné au chrome est un cuir semi-souple, avec une main pleine et facile à mettre en forme. Le cuir à la triazine a été mis au point par les tanneries pour remplacer le cuir au chrome sur le même article, il a donc un aspect sensoriel assez proche. En revanche, le cuir tanné végétal se distingue par son caractère « végétal » fortement prononcé, c'est-à-dire qu'il possède une main très pleine et une rigidité plus importante.

D’après le PEFCR cuir, l’unité fonctionnelle choisie doit se référer au **m² de cuir fini** (1). La Partie 2 de ce travail ayant mis en évidence une longévité comparable entre les différents tannages, nous pouvons définir l’unité fonctionnelle comme **1 m² de cuir fini assurant une utilisation en maroquinerie de luxe sur 10 ans minimum**.

Lors des phases de tannage et pour tout le process humide, les peaux sont mesurées en kg. Les valeurs sont donc converties au m² en fin de procédé lorsque la mesure de la surface est établie. Les peaux d’alligator font figure d’exception car leur surface n’est pas mesurée, les peaux sont en effet vendues à la pièce avec un barème fonction de leur largeur en centimètres. Dans ce cas un coefficient de conversion a été utilisé en fonction de la largeur de la peau afin de ramener les mesures au m² (cf. chapitre V.1.2.).

I.3.2 Champ de l’étude et limites du système

L’étude se concentre sur le procédé de tannage proprement dit, excluant les conditions de production de la matière première « peau », avec comme postulat, que celle-ci n’est pas différenciée selon le type de tannage.

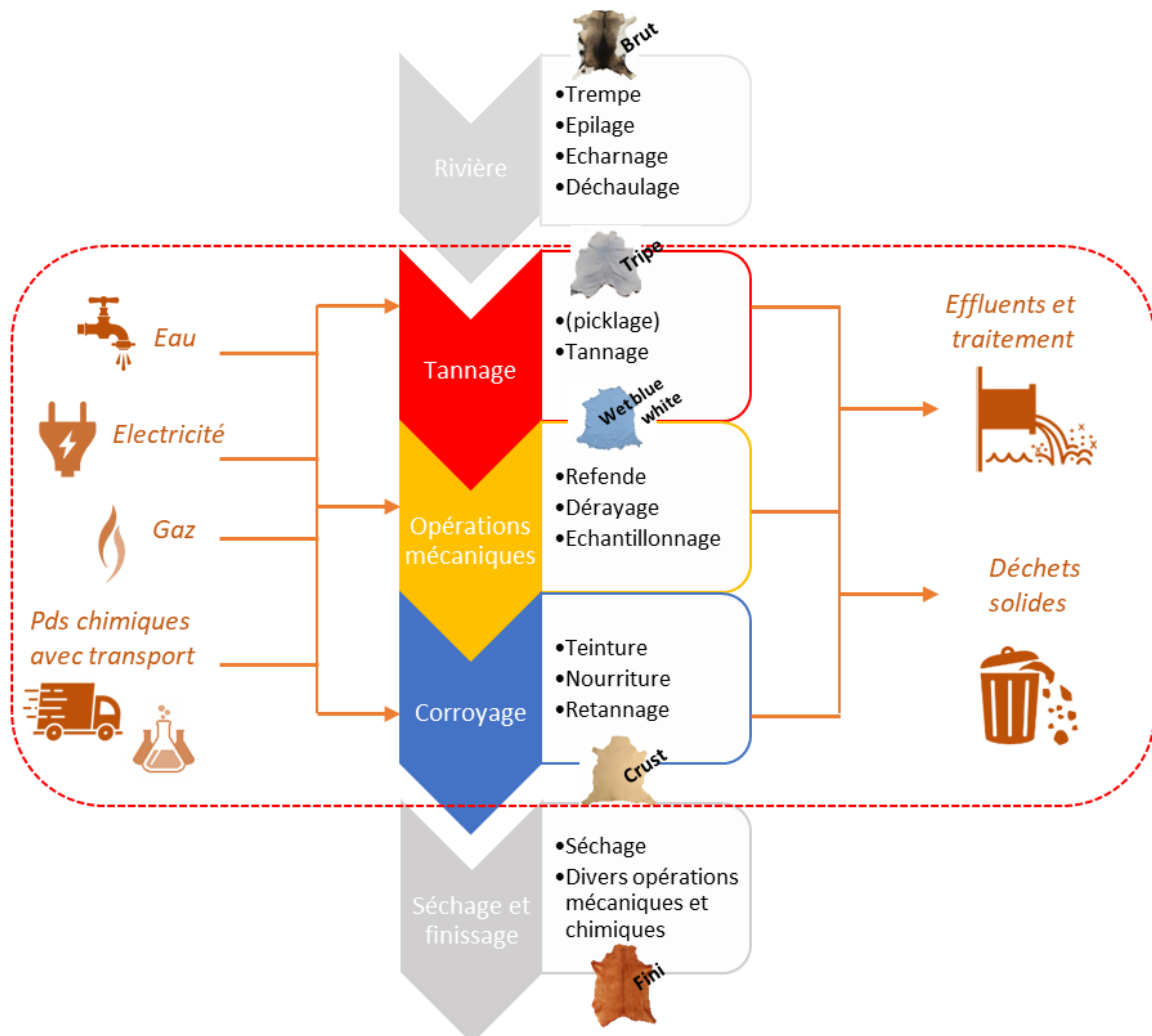


Figure 1 : Limites du système

De même, les opérations de tannerie en aval du process de tannage, c’est-à-dire la rivière, ne seront pas pris en compte par l’étude puisqu’aucun écart significatif dans ces opérations n’a été observé selon le tannage. L’étude démarre donc à l’étape de picklage, si celui-ci est nécessaire au tannage, ce qui sera le

cas du tannage au chrome et du tannage végétal. Le tannage à la triazine ne nécessite pas cette opération préparatoire et débutera directement au tannage.

Concernant l'aval après tannage, l'opération de retannage-teinture-nourriture est intégrée puisqu'elle diffère d'un tannage à un autre afin d'obtenir un cuir avec les caractéristiques nécessaires pour une utilisation en maroquinerie. Les autres opérations en aval, le séchage et le finissage ne seront pas pris en compte.

En revanche, les opérations mécaniques de mise à l'épaisseur, refente et dérayage, ainsi que l'échantillonnage seront pris en compte afin d'intégrer les déchets solides générés et leur traitement ou recyclage.

Enfin, les effluents et leur traitement seront intégrés, les charges et les volumes étant directement liés au type de tannage et corroyage. La charge des effluents sera analysée en détail, puis un coefficient de réduction sera appliqué afin d'intégrer les polluants sortants vers l'eau. Cette modélisation est expliquée en ANNEXE I. Concernant les stations d'épuration, il existe plusieurs cas de figures :

- La tannerie est dans un cluster industriel avec une station dédiée (Italie) : les données sont donc directement celles fournies par la station.
- Les tanneries ont un premier traitement en interne (sulfite/chrome et physico-chimique) puis rejettent en station municipale pour un second traitement. Dans ce cas, les données du traitement en tannerie sont collectées. Une étape de traitement supplémentaire en station municipale est intégrée.
- La tannerie rejette directement dans le réseau municipal sans prétraitement (laboratoire) : le traitement municipal seul est intégré.

Pour les étapes définies précédemment, tous les flux d'énergies, d'eau et de produits chimiques (incluant leur transport) sont pris en considération, à l'exception des produits auxiliaires tels que ceux utilisés pour la maintenance des machines.

Concernant les produits chimiques entrant dans les procédés étudiés, aucun critère de coupure n'a été appliqué, ils ont tous été intégrés en prenant en compte leur dosage.

Concernant l'énergie et l'eau, ont été comptabilisées et distinguées :

- L'eau de process : nécessaire à la fabrication du cuir et correspondant aux recettes, incluant les rinçages.
- L'énergie de process : alimentant les équipements (foulons, pompe doseuse, refendeuse, dérayeuse,essoreuse) et utilisée pour chauffer l'eau de process à la température requise.
- L'eau technique : pour le nettoyage des équipements et de l'atelier
- L'énergie technique correspondant à l'éclairage de l'atelier et à son chauffage l'hiver / climatisation l'été.

La gestion des emballages n'est pas considérée. Le transport des déchets n'est pas pris en compte. De même les émissions vers l'air sont négligées.

La figure 1 représente les limites du système ainsi défini.

La figure 2 schématise les équipements et les flux d'eau, d'énergie et de déchets. Selon les sites de fabrication, le procédé peut légèrement varier et certains équipements peuvent être absents. De même au niveau des chaudières, il peut y avoir plusieurs configurations. Premièrement, plusieurs chaudières indépendantes peuvent cohabiter pour le chauffage de l'eau suivant l'étape et la température requise. Ensuite, plusieurs technologies de chaudière sont présentes selon les sites : chaudière électrique (chauffage de l'eau par résistances), chaudière à gaz (chauffage de l'eau par brûleur directement ou

chauffage de l'eau par injection de vapeur produite grâce au gaz). Les installations de chaque site étudié seront définies dans les méthodologies de collecte de données.

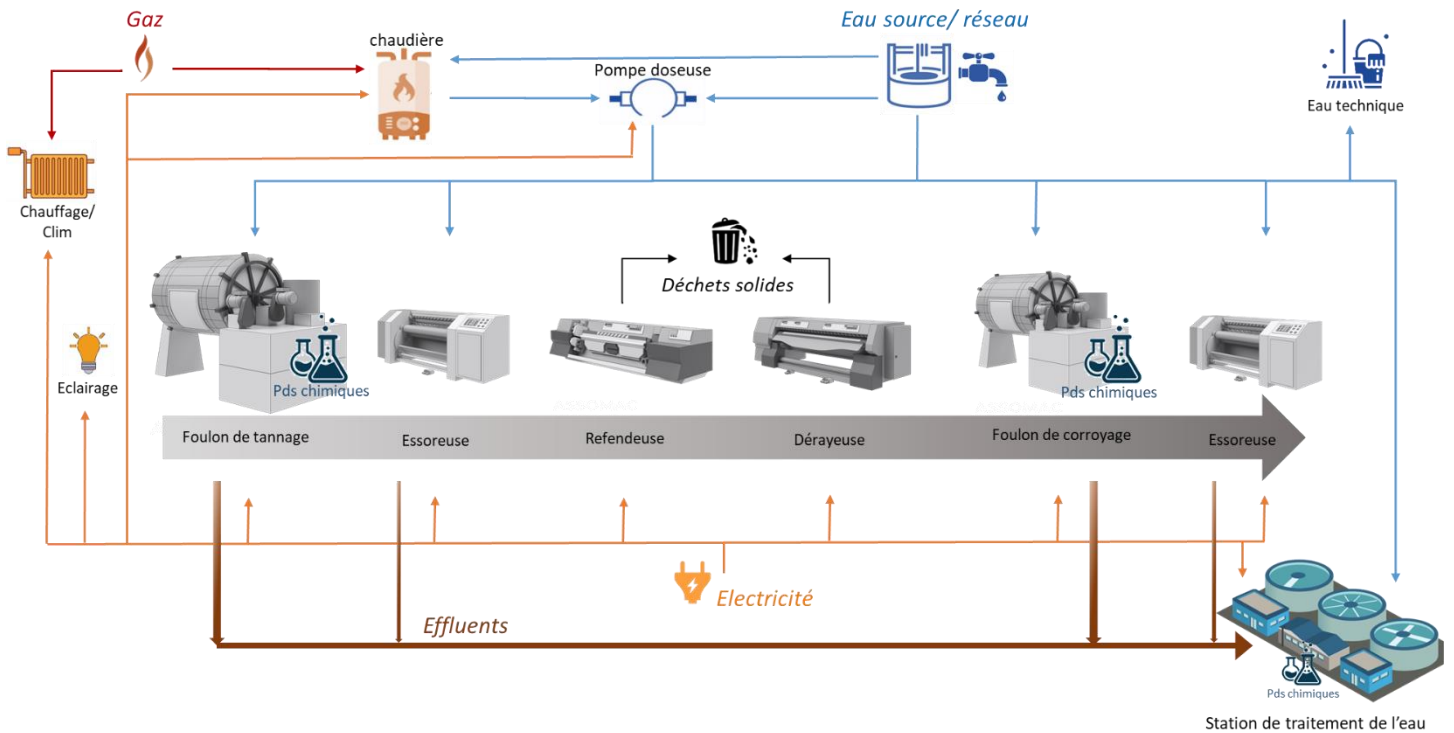


Figure 2 : Schéma des équipements, et des flux d'énergie, d'eau et de déchets du système
(illustrations équipements (2))

I.4. Choix des bases de données et des méthodes de calcul

I.4.1 Bases de données

Afin de suivre les recommandations du PEFCR cuir, la base de données EF3.1 a été retenue pour l'étude. Elle est conçue pour soutenir le développement des règles de catégorie d'empreinte environnementale des produits (PEFCR) et des règles sectorielles d'empreinte environnementale des organisations (OEFSR). La base de données EF 3.1 contient l'ensemble des données conformes à l'EF (utilisant le package de référence EF 3.1 (<https://eplca.jrc.ec.europa.eu/LCDN/developerEF.xhtml>)). Ces données sont en grande partie issues de la base Ecoinvent mais sont complétées par d'autres sources plus spécifiques. Toutefois, dans certains cas où les données proposées seraient trop éloignées de la réalité, une recherche spécifique sera menée.

I.4.2 Méthodes de calcul

La méthode "The Environmental Footprint (EF) 3.1" est celle recommandée par la Commission Européenne et celle utilisée dans cette étude. Elle permet l'obtention de 16 impacts qui sont décrits dans le figure 3. Les calculs d'impact sont assurés par le logiciel Simapro 9.6.0.1 qui intègre plusieurs méthodes dont l'EF3.1.

PARTIE 3 – ÉTUDES DE CAS – ACV COMPARATIVES DE TANNAGES

















Impact category		Impact category Indicator (unit of measure)	Description
	Climate change, total	Radiative forcing as global warming potential – GWP100 (kg CO ₂ eq)	Increase in the average global temperature resulting from greenhouse gas emissions (GHG)
	Ozone depletion	Ozone Depletion Potential – ODP (kg CFC-11 eq)	Depletion of the stratospheric ozone layer protecting from hazardous ultraviolet radiation
	Human toxicity, cancer	Comparative Toxic Unit for humans (CTUh)	Impact on human health caused by absorbing substances through the air, water, and soil. Direct effects of products on humans are not measured
	Human toxicity, non-cancer	Comparative Toxic Unit for humans (CTUh)	
	Particulate matter	Impact on human health (disease incidence)	Impact on human health caused by particulate matter emissions and its precursors (e.g. sulfur and nitrogen oxides)
	Ionising radiation, human health	Human exposure efficiency relative to U-235 (kBq U-235 eq)	Impact of exposure to ionising radiations on human health
	Photochemical ozone formation, human health	Tropospheric ozone concentration increase (kg NMVOC eq)	Potential of harmful tropospheric ozone formation ("summer smog") from air emissions
	Acidification	Accumulated Exceedance – AE (mol H ⁺ eq)	Acidification from air, water, and soil emissions (primarily sulfur compounds) mainly due to combustion processes in electricity generation, heating, and transport
	Eutrophication, terrestrial	Accumulated Exceedance – AE (mol N eq)	Eutrophication and potential impact on ecosystems caused by nitrogen and phosphorous emissions mainly due to fertilizers, combustion, sewage systems
	Eutrophication, freshwater	Fraction of nutrients reaching freshwater end compartment (kg P eq)	
	Eutrophication, marine	Fraction of nutrients reaching marine end compartment (kg N eq)	
	Ecotoxicity, freshwater	Comparative Toxic Unit for ecosystems (CTUe)	Impact of toxic substances on freshwater ecosystems
	Land use	Soil quality index, representing the aggregated impact of land use on: Biotic production; Erosion resistance; Mechanical filtration; Groundwater replenishment (Dimensionless – pt)	Transformation and use of land for agriculture, roads, housing, mining or other purposes. The impact can include loss of species, organic matter, soil, filtration capacity, permeability
	Water use	Weighted user deprivation potential (m ³ world eq)	Depletion of available water depending on local water scarcity and water needs for human activities and ecosystem integrity
	Resource use, minerals and metals	Abiotic resource depletion – ADP ultimate reserves (kg Sb eq)	Depletion of non-renewable resources and deprivation for future generations
	Resource use, fossils	Abiotic resource depletion, fossil fuels – ADP-fossil (MJ)	

Figure 3 :Impacts selon la méthode EF3.1 (3)

La structure des évaluations d'impact est la suivante :

Caractérisation (ou point médian) => Normalisation => Pondération =>Addition (ou score unique)

Les trois dernières étapes sont facultatives. Ainsi pour l'EF 3.1, les entrées et sorties de l'inventaire du cycle de vie sont agrégées dans 16 catégories d'impact.

Ces catégories peuvent ensuite être normalisées c'est-à-dire que les résultats sont rapportés à une référence globale (par exemple, l'impact environnemental total annuel d'un individu moyen ou de la population mondiale), afin d'exprimer les impacts du système étudié en proportions relatives. Elles peuvent ensuite être pondérées, c'est-à-dire que chaque catégorie d'impact est multipliée par un facteur reflétant son importance environnementale relative perçue. Enfin, les résultats pondérés peuvent être additionnés pour obtenir un score unique EF(4). La figure 4 schématise ce processus.

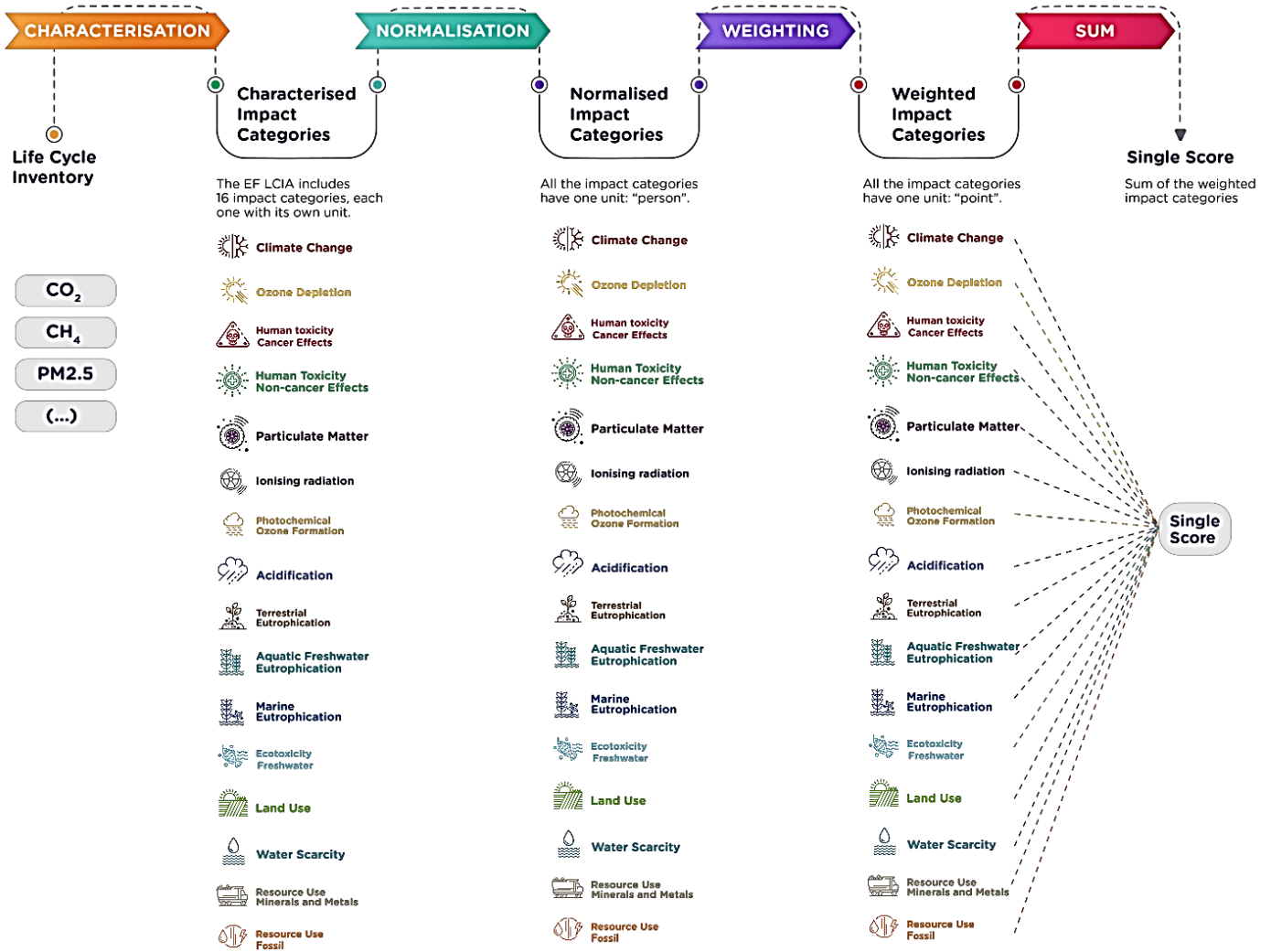


Figure 4 : Structure des évaluations d'impact selon la méthode EF3.1 (4)

II. ACV des tannages réalisés en laboratoire

II.1. Méthodologie pour la collecte et le traitement des données

Cette partie précise d'une part les procédés réalisés et liste d'autre part, la méthodologie employée pour la collecte des données au laboratoire.

II.1.1 Choix des procédés de fabrication

Les cuirs réalisés au laboratoire sont des peaux de veau d'origine française. La rivière a été faite industriellement en tannerie et les peaux ont été réceptionnées avant tannage. Pour chaque tannage/corroyage, le process a été répété deux fois sur une bande (demie-peau coupée le long de l'échine) issue d'une peau différente afin d'obtenir des moyennes dans les mesures. L'épaisseur de 1,5 mm est celle retenue pour la mise à l'épaisseur avant corroyage, conformément aux indications du PEFCR pour un cuir de maroquinerie (1). Toutefois, les procédés de corroyage peuvent induire un gonflement des peaux et donc des épaisseurs finales différentes entre les procédés.

Le process humide a été réalisé de façon à se rapprocher au plus près des recettes industrielles fournies par les tanneries partenaires. Pour des raisons de confidentialité, les recettes ne seront donc pas détaillées dans cette étude. Le tableau 2 résume toutefois les chimies utilisées pour chaque tannage/corroyage de manière simplifiée et non exhaustive. Afin de limiter les différences, pour chaque nature de produits chimique, la même référence commerciale a été utilisée dans tous les tannages/corroyages.

Opérations	Tannage/corroyage Chrome			Tannage/corroyage Triazine			Tannage/corroyage Végétal		
	Produits chimiques	%*	Durée (h)	Produits chimiques	%*	Durée (h)	Produits chimiques	%*	Durée (h)
Picklage	Eau	35	1,7				Eau	70	1,7
	Sel NaCl	8		Sel NaCl	9				
Tannage	Eau	/	17,2	Eau	60	28,25	Eau	/	6,9
	Sulfate de chrome	5,5		Triazine	10		Polyaldéhyde	2	
				Tanin synthétique	3		Tanin synthétique	11	
Pds de process (hors sel)	Bases et acides	variable		Bases et acides	variable		Bases et acides	variable	
Rinçages divers	Eau	260		Eau	220		Eau	220	
Essorage/dérayage									
Corroyage :	Eau (avec rinçages)	400	6,9	Eau (avec rinçages)	600	9,2	Eau (avec rinçages)	1150	7,2
• Teinture	Colorant/dispersant	6		Colorant/dispersant	6		Colorant/dispersant	6	
• Nourriture	Huile synthétique	3		Huile synthétique	6		Huile synthétique	3	
	Huile naturelle	3		Huile naturelle	6		Huile naturelle	1	
• Retannage	Résines	3		Résines	3		Résines	0	
	Tanins synthétiques	3		Tanins synthétiques	10		Tanins synthétiques	2	
	Tanins végétaux	3		Tanins végétaux	24		Tanins végétaux	26	
• Pds de process	Bases et acides	variable		Bases et acides	variable		Bases et acides	variable	

* Les quantités sont en % du poids de peau

Tableau 2 : Représentation synthétique des recettes utilisées pour la fabrication des cuirs en laboratoire

A noter que certaines quantités et certains temps ont été adaptés aux conditions laboratoire, notamment à la taille du foulon et à sa charge, et peuvent différer de la pratique industrielle en tannerie.

II.1.2 Environnement de travail

Tous les essais ont été réalisés sur la même plateforme de laboratoire en France. Les foulons utilisés pour tous les process sont des foulons de la marque Dose, modèle VGI30508, d'une capacité de 85 litres et adapté à un poids de peau de 7 kg. L'eau consommée est celle du réseau de la ville de Lyon, sa température moyenne est de 21 °C. Le chauffage de l'eau est assuré par une chaudière électrique qui amène l'eau à une température de 54 °C. Une pompe doseuse assure ensuite la température et le volume voulu par mélange de l'eau chaude obtenue par la chaudière et l'eau du réseau. L'essorage est assuré par uneessoreuse de la marque Mercier Turner, modèle Essor-ABS-180. Le laboratoire ne disposant pas de refendeuse, la mise à l'épaisseur est réalisée par deux passages successifs sur la dérayeuse de marque Aletti, modèle De-Zero-1800. Enfin, la mesure finale de la surface a été réalisée sur la mesureuse de marque Ger Elettronica, modèle Quick-A-3200.

Concernant l'environnement de l'atelier :

- Le chauffage et la climatisation sont assurés par un mix électricité (74,6 %) et gaz (25,4 %) dont les consommations annuelles sont connues.
- L'éclairage est assuré au moyen de néons de 40W chacun.

Les effluents sont rejetés dans le réseau de la ville et sont traités par la station communale de Saint Fons (69). Les déchets solides sont traités comme « des ordures ménagères ».

II.1.3 Méthodes de mesure

Différents systèmes ont été utilisés pour la collecte des données primaires au laboratoire.

i. Energies

Concernant l'énergie de process des équipements : Pour chaque appareil, une mesure en continue a été réalisée à l'aide d'un analyseur/enregistreur de réseau, de marque Chauvin Arnoux, modèle PEL 106. Ainsi les résultats peuvent ensuite être analysés et rapprochés des différentes étapes du procédé. Ont pu être mesurés par cette méthode : foulons (incluant la rotation et la chauffe si nécessaire aux recettes), pompe doseuse,essoreuse et dérayeuse.

Concernant l'énergie pour l'eau chaude, un calcul d'énergie théorique a été appliqué suivant l'équation décrite dans la figure 5 en prenant en compte le rendement réel de la chaudière électrique utilisée.

Concernant l'énergie technique :

- Pour le chauffage/climatisation, une surface et une durée de travail a été considérée pour les essais et un prorata a été effectué par rapport à la surface totale de la plateforme et sa consommation annuelle.
- Pour l'éclairage, une estimation du nombre de néons a été faite en fonction de la surface utilisée et l'énergie a été calculé en fonction des durées des procédés (les opérations ayant lieu la nuit sans opérateur n'ont pas été prises en compte).

$$W(\text{Réelle}) = (1 + \eta)\rho Vc (T(\text{Souhaitée}) - T(\text{Eau du réseau}))$$

ρ = Densité de l'eau = 1000g.L ⁻¹	W = Energie (J)	T = Température (°C)
c = Capacité thermique spécifique de l'eau = 4,18J.g ⁻¹ .C ⁻¹	V = Volume (L)	η = Rendement de la chaudière électrique = 90%

Figure 5 : Equation du calcul de l'énergie pour l'eau chaude au laboratoire

ii. Eau

L'eau de process utilisée dans les foulons a été mesurée exactement à chaque ajout, incluant l'eau de dilution pour certains produits chimiques.

L'eau technique pour le nettoyage des foulons et de la plateforme a également été mesurée exactement. A noter qu'elle représente en proportion de l'eau de process une part plus importante qu'en condition industrielle.

L'eau nécessaire à l'essoreuse (afin d'humidifier le feutre) étant impossible à mesurer directement, est issue des informations constructeur et est estimée à 1,6 L/heure avec un rendement de 200 peaux/heure (5).

iii. Déchets solides

Les dérayures et les déchets issus de l'échantillonnage ont été récoltés et pesés pour chaque peau. Un extrait sec a été réalisé afin de déterminer la quantité de déchets en sec, l'humidité de ce type de déchets pouvant fortement varier.

iv. Effluents et station de traitement

Le calcul du volume d'effluents a été estimé pour le tannage et ensuite pour le corroyage à la somme de l'eau et des produits chimiques introduits pour chaque opération, incluant les bains de rinçage. Pour le tannage et le corroyage, l'effluent type reconstitué a été analysé afin d'obtenir les données nécessaires (Cf. Annexe I). La station de traitement est celle de la ville.

v. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés à chaque étape ont été pesés exactement. La valeur retenue pour l'étude tient compte de la matière active indiquée sur la fiche technique.

vi. Surface et épaisseurs

Une fois les crusts (cuir après corroyage) séchés, leur surface a été mesurée exactement et l'épaisseur vérifiée. La donnée de surface a permis de ramener toutes les mesures au m².

II.2. Collecte des données primaires et inventaires

Le tableau 3 présente une synthèse des résultats de l'inventaire.








Inventaire	Unités	Tannage			Corroyage			Opérations mécaniques		
		Chrome	Triazine	Végétal	Chrome	Triazine	Végétal	Essoreuse	Dérayeuse	
 Eau process	L/m ²	12,22	11,96	10,21	10,47	13,08	20,47	6,55	/	
	Eau technique	L/m ²	4,29	4,68	5,31	2,98	3,24	3,79	/	/
 Produits chimiques	Kg/m ²	0,68	0,60	0,87	0,66	1,53	0,75	/	/	
 Energie électrique process	Machines	KWh/m ²	3,0110	9,8672	3,0332	0,8574	1,4869	0,7522	0,0643	0,1001
	Eau chaude		/	0,1229	0,0182	/	/	0,0800	/	/
	Energie électrique technique									
 Chauffage/Clim		KWh/m ²	0,1376	0,2500	0,1050	0,0512	0,0721	0,0516	0,0003	0,0001
	Eclairage		0,2379	0,4310	0,1834	0,0835	0,1239	0,0865	0,0002	0,0003
 Energie thermique technique	Chauffage/Clim	KWh/m ²	0,0468	0,0851	0,0357	0,0174	0,0245	0,0176	0,0001	0,0003
 Déchets solides	Kg/m ² sec	/	/	/	/	/	/	/	0,47 chrome 0,49 triazine 0,51 végétal	
 Effluents	L/m ²	12,90	12,56	11,09	11,12	14,61	21,22	/	/	
	Charge effluents résidus secs	g/m ²	1326	319	1924	233	354	403	/	/

Tableau 3 : Inventaire de la collecte des données primaires au laboratoire

II.2.1 Tannages et corroyages

Tout d’abord, concernant l’énergie (cf. figure 6), on peut noter que le tannage consomme plus d’énergie que le corroyage quelle que soit la chimie utilisée, principalement lié à un temps de process plus long. Concernant la triazine, le temps de process est particulièrement allongé, ce qui augmente considérablement les consommations. De plus, pour ce tannage, un maintien en chauffe du foulon est nécessaire durant une partie du tannage. Les consommations liées à l’eau chaude sont faibles comparées à celles des équipements. A noter que le laboratoire travaille avec une eau de départ à 21 °C, ce qui est très favorable et limite fortement la chauffe. En ce qui concerne l’énergie technique, elle est directement liée au temps de process, d’où le fait que l’on retrouve à nouveau une consommation plus importante pour la triazine.

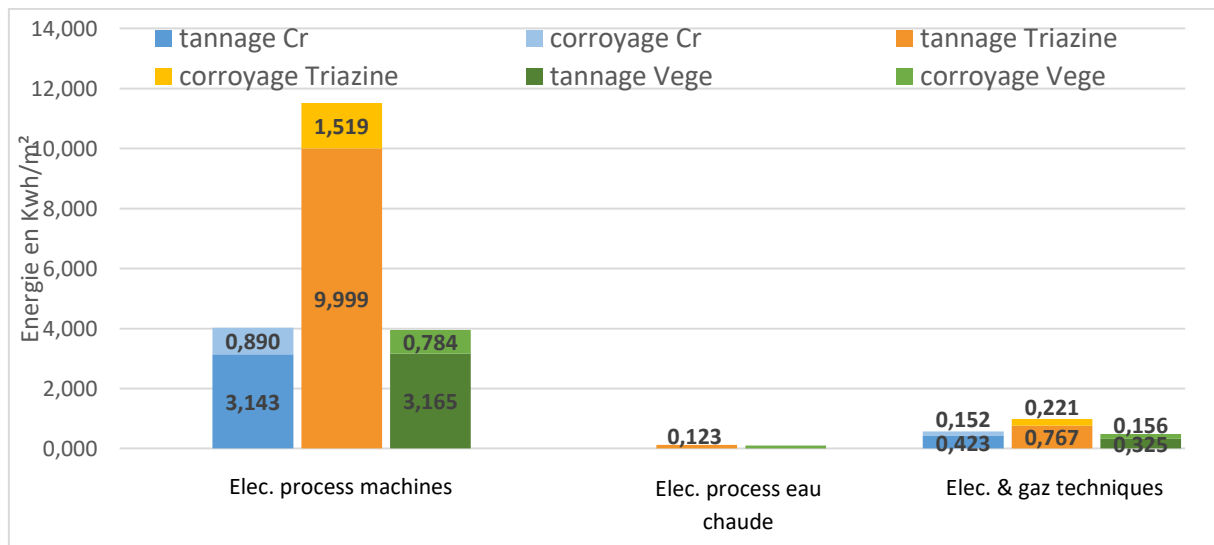


Figure 6 : Répartition des consommations d’énergies lors du tannage/corroyage au laboratoire

Concernant les consommations d'eau (cf. figure 7), alors que pour le tannage, l'écart est faible entre les différentes chimies, au niveau du corroyage, c'est le végétal qui se distingue par une consommation relativement élevée. En effet, dans le cas du végétal, le corroyage met en jeu des tanins en poudre qui nécessitent un grand volume d'eau pour leur dispersion. Au final, c'est le cuir au chrome qui nécessite le moins d'eau. La quantité d'eau technique est sensiblement la même pour tous les tannages.

Au niveau des produits chimiques mis en jeu, le tannage au chrome et le tannage à la triazine sont proches. Toutefois, le tannage au chrome comportant une phase de picklage, plus de la moitié de la quantité est composée de sel NaCl. Pour la triazine en revanche, il s'agit avant tout de tanins synthétiques. Le tannage végétal comporte également un picklage et cumule ainsi sel et tanins synthétiques. Au niveau du corroyage, c'est le cuir à la triazine qui nécessite davantage d'agents de retannage et de nourriture pour atteindre les performances voulues.

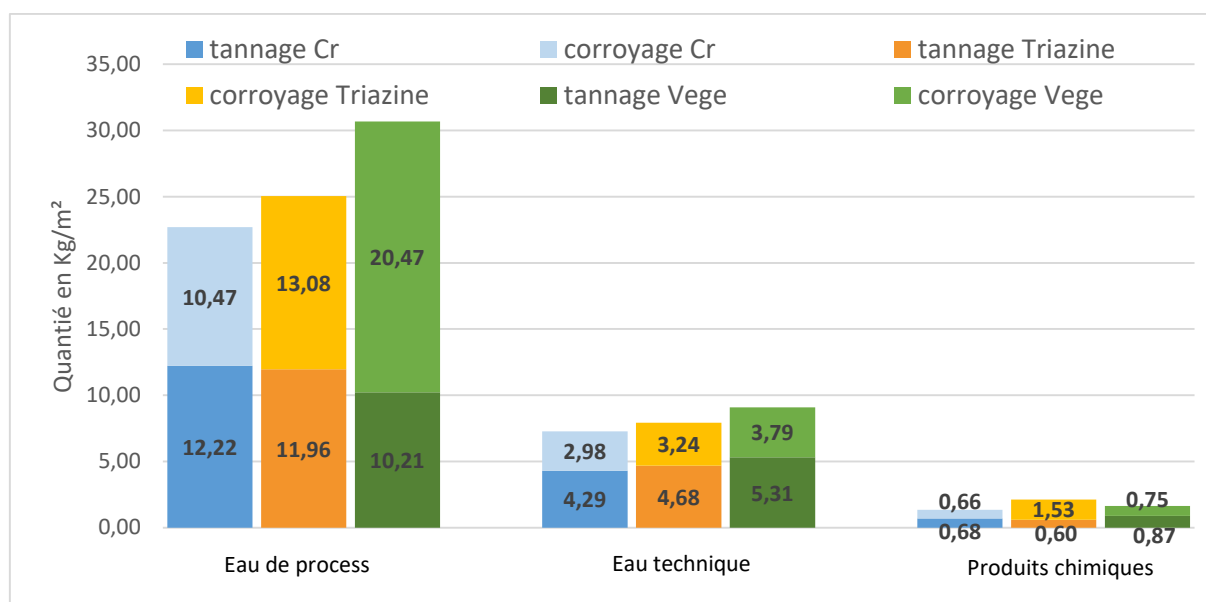


Figure 7 : Répartition des consommations d'eau et produits chimiques lors du tannage/corroyage au laboratoire

Enfin l'analyse des effluents, nous apporte des informations complémentaires (cf. figure 8). Le volume d'effluent est directement liés à la consommation d'eau de process et de produits chimiques, l'analyse est donc la même. On remarque que la quantité de résidus secs varie en fonction des tannages. C'est notamment la phase de picklage qui impacte le plus, puisque le sel n'est pas fixé dans la peau et se retrouve directement dans les rejets (Cl⁻), c'est le cas pour le chrome et le végétal. De ce fait, c'est le tannage à la triazine qui contient le moins de résidus secs dans ses effluents, on retrouve toutefois du chlorure car celui-ci est généré par la réaction de tannage (cf. partie1.I.3.i).

Concernant la DCO (Demande Chimique en Oxygène), caractéristique des matières organiques dans les effluents, c'est logiquement le chrome qui en contient le moins puisque très peu de matières organiques sont employées dans le process. Pour la triazine, comme pour le végétal, de nombreuses matières organiques sont employées et c'est pour le végétal que les effluents restent les plus chargés alors même que la quantité de produits chimiques introduite est plus faible que pour la triazine. En effet, pour le végétal, la majeure partie des produits sont des tanins végétaux en poudre dont une partie importante (tanins solubles et non tanins) sont nécessaires au tannage mais ne se fixent que partiellement dans le cuir.

Ces valeurs sont celles avant traitement de l'eau et ne seront pas retenues en l'état dans l'analyse. Une estimation des polluants restants après station est réalisée suivant la méthode expliquée en ANNEXE1.

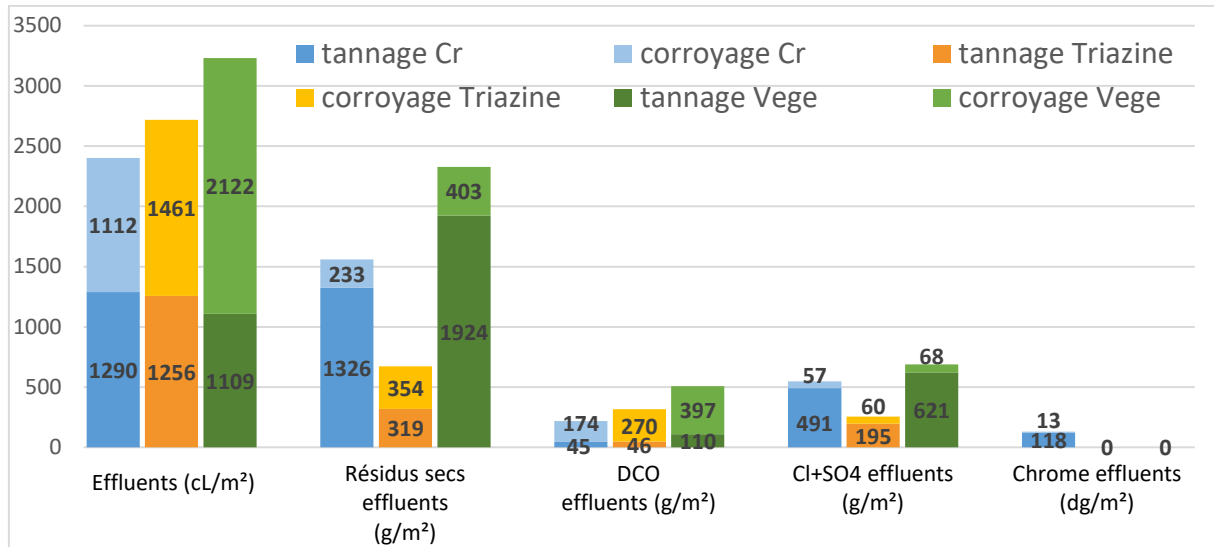


Figure 8 : Volumes et compositions des effluents (avant traitement) en fonction des tannages/corroyages au laboratoire

II.2.2 Opérations mécaniques & déchets solides

Aucune distinction n'a pu être faite entre les tannages au niveau des opérations mécaniques, notamment sur le rendement. Les consommations électriques sont donc les mêmes.

Concernant la mise à l'épaisseur, les peaux après tannage avaient une épaisseur proche, il a été décidé de réaliser une mise à l'épaisseur à 1,5 +/-0.1 mm sur toutes les peaux. Les déchets solides engendrés sont proches quel que soit le tannage. L'opération de corroyage ayant un impact sur l'épaisseur, les cuirs finaux ne sont pas équivalents (cf tableau 4) et une modification de la consigne d'épaisseur avant corroyage devrait être réalisée pour plus de justesse, ainsi un écart des déchets solides serait peut-être mis en évidence.

Process	Masse en Pickle (kg)	Surface finale (m²)	Epaisseur moyenne finale (mm)
Chrome	9.84	2.35	1.55
Triazine	9.28	2.16	2
Végétal	9.30	2.64	1.8

Tableau 4 : Données caractéristiques moyennes des peaux laboratoire

II.3. Données secondaires

II.3.1 Eau & Energies

Les recommandations du PEFCR cuir ont été suivies. Le laboratoire étant situé en France les données retenues sont les suivantes :

- Eau : Donnée issue de la base EF3.1-Chemicals2-(Ecoinvent), publiée en 2022 avec pour année de référence 2021

Tap water {EU+EFTA+UK} / average technology mix / consumption mix, at consumer / Technology mix for supply of drinking water to users / LCI result

- Electricité : Donnée issue de la base EF3.1-Core package-(Sphera), publiée en 2022 avec pour année de référence 2012

Electricity grid mix 1kV-60kV {FR} | technology mix | consumption mix, to consumer | 1kV - 60kV | LCI result

- Gaz : Donnée issue de la base EF3.1-Core package-(Sphera), publiée en 2022 avec pour année de référence 2012

Thermal energy from natural gas {EU+EFTA+UK} | technology mix regarding firing and flue gas cleaning | production mix, at heat plant | MJ, 100% efficiency | LCI result

II.3.2 Transports

Pour l'ensemble des produits chimiques, il a été considéré un transport moyen de 700 km correspondant à la distribution du produit entre le site du fournisseur et le laboratoire d'essais, étant entendu que la donnée initiale du produit chimique inclue l'acheminement des matières premières utilisées.

Dans ce cas, la donnée utilisée est issue de la base EF3.1-Core package-(Sphera), publiée en 2022 avec pour année de référence 2012 :

Articulated lorry transport, Total weight >32 t, mix Euro 0-5 {EU+EFTA+UK} | diesel driven, Euro 0 - 5 mix, cargo | consumption mix, to consumer | more than 32t gross weight / 24,7t payload capacity | LCI result

Une exception a été faite pour les tanins végétaux, la seule donnée disponible étant celle du châtaignier provenant d'Europe (cf. tableau 5), un transport supplémentaire a été ajouté pour les tanins provenant de zones géographiques différentes :

Quebracho : Argentine, par bateau, 6820 km*

Tara : Pérou, par bateau, 11550 km*

Myrobolan : Inde (Chennai) par bateau, 12800 km*

Sumac : Turquie par bateau, 2940 km*

Gambier : Indonésie par bateau, 15600 km*

Mimosa : Afrique du Sud par bateau, 11980 km*

*Distances calculées sur le site : <https://www.searates.com/fr/services/distances-time/>

Dans ce cas, la donnée utilisée est issue de la base EF3.1-Core package-(Sphera), publiée en 2022 avec pour année de référence 2012:

Transoceanic ship, containers {GLO} | heavy fuel oil driven, cargo | consumption mix, to consumer | 27.500 dwt payload capacity, ocean going | LCI result

II.3.3 Produits chimiques

Peu de données sont disponibles pour les produits chimiques spécifiques au cuir. Le PEFCR donne toutefois des recommandations pour l'usage de « proxy », c'est-à-dire les données à utiliser lorsque le produit lui-même n'est pas disponible dans les bases de données. Le PEFCR indique également pour chaque produit un indice de fiabilité de la donnée entre 1 (très bon) à 5 (très faible).

Ainsi, sont directement disponibles dans la base de données EF3.1 les acides et les bases, les sels, le sulfate de chrome, les huiles de type ester d'acide gras, l'huile de poisson et le tannin végétal châtaignier. Pour ces produits, le PEFCR indique un indice de fiabilité entre 1 et 2. En revanche, les autres produits

PARTIE 3 – ÉTUDES DE CAS – ACV COMPARATIVES DE TANNAGES

utilisés font appel à des « proxy » avec des fiabilités variables. Le tableau 5 illustre les produits utilisés dans les recettes, la donnée recommandée par le PEFCR et utilisée pour l'étude ainsi que sa fiabilité.

Produit chimique	Donnée recommandée/utilisée	Base de données	Fiabilité
Acide formique	Formic acid production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	1
Acide acétique	Acetic acid production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	1
Acide oxalique	Adipic acid production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	1
Acide sulfurique	Sulphuric acid production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	1
Bicarbonate de sodium	Sodium bicarbonate production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	1
Formiate de sodium	Sodium formate production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	1
Chlorure de sodium	Sodium chloride powder production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	1
Hyposulfite de sodium	Sodium dithionite production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	1
Metbisulfite de sodium	Sodium hydrogen sulphide production {RER} Technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	1
Huile synthétique Ester d'acide gras	Sulfated acid esters production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	1
chataignier/ Tara/ Sumac/Quebracho Myrobalan	Natural tannins extracted from chestnut production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	1 (chataignier)
Huile naturelle Poisson	Sulphonated fish oil production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	1
Agent dégraissant	Ethoxylated alcohol (AE7) production, petrochemical {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	2
Sulphate de chrome	Basic chrome sulphate production {ZA} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Apparel 1 [ecoinvent]	2
Fongicide	Benzo[thia]diazole-compounds {EU-28+3} at plant per kg of active ingredient LCI result	EF Database 2.0	4
Disodium phtalate	Polyethylene terephthalate (PET) granulate secondary ; no metal fraction {EU+EFTA+UK} from post-consumer waste, via washing, granulation, pelletization production mix, at plant 90% recycling rate LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	4
Triazine	Synthetic tannins and retanning agents production EU+EFTA+UK technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	4
Polyaldhehyde	Acetaldehyde production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	4
Acrylique	Acrylic binder production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	4
Huile synthétique phosphorée	Organophosphorus-compounds {EU+EFTA+UK} average technology mix production mix at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	4
Huile synthétique paraffine chlorée	Synthetic fatliquors production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	5
Tanin phénolique	Phenolic resin production {GLO} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	5
Dispersant naphthalène	Alkylbenzene sulfonate production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	5
Colorant	Aniline production {EU+EFTA+UK} technology mix production mix, at plant 100% active substance LCI result	EF Database 3.1 Chemicals 1 [ecoinvent]	5

Tableau 5 : Données secondaires utilisées pour les produits chimiques et fiabilité

A l'étude du tableau 5, apparaît déjà un problème de fiabilité des données pour le tannage à la triazine et le tannage végétal pour lesquels une quantité importante de tanins synthétiques/phénoliques est utilisée. Or la fiabilité de ces données est faible (« 4 ») en comparaison de celle du chrome considéré

comme bonne (« 2 »). C’est pourquoi, une démarche de recherches de données supplémentaires auprès des fournisseurs a été engagée. Ces données interviendront dans l’interprétation qui sera faite en final.

II.3.4 Déchets solides & Effluents

Les déchets solides obtenus au laboratoire ont été traités comme des déchets municipaux. La donnée retenue pour l’étude est issue la base EF3.1-Core package-(Sphera), publiée en 2022 avec pour année de référence 2015:

Landfill of inert material (other materials) {EU+EFTA+UK} | LCI result

Le traitement des effluents est réalisé dans la station communale. La donnée retenue pour l’étude est issue la base EF3.1-Core package-(Sphera), publiée en 2022 avec pour année de référence 2015:

Treatment of residential wastewater, large plant {EU+EFTA+UK} | waste water treatment including sludge treatment | production mix, at plant | 1m3 of waste water treated | LCI result

II.4. Analyse d’impacts : résultats de l’ACV

II.4.1 Présentation de la structure des processus

Afin d’obtenir par la suite une analyse la plus détaillée possible des impacts, il est important que chaque processus soit détaillé avec ses sous-processus. La figure 9 donne une représentation du processus type de tannage/corroyage qui sera utilisé quel que soit la chimie employée.

Ainsi le process de tannage comprend le bain (eau + produits chimiques avec transport), le traitement des effluents (énergie et déchets résiduels), les opérations mécaniques (énergie et eau de process + déchets générés), ainsi que l’eau et l’énergie technique. Le process de corroyage se présente sous le même modèle mais n’intègre pas les opérations mécaniques.

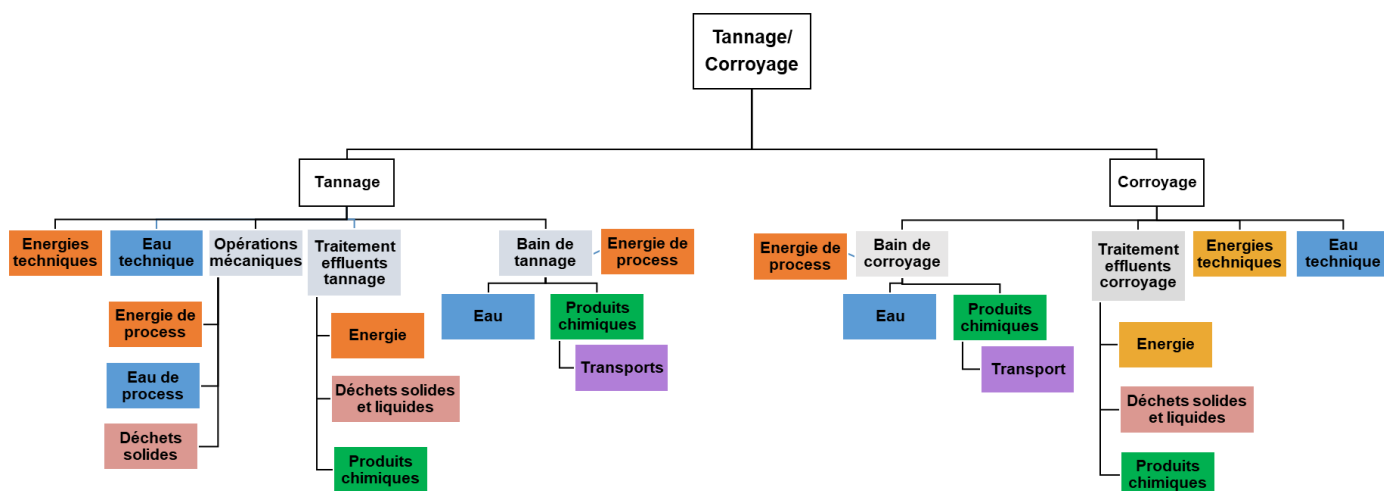


Figure 9 : Organigramme représentant la structure des processus

II.4.2 Détermination des impacts les plus importants

La méthode d’analyse utilisée est la EF 3.1, pour laquelle les résultats sont agrégées dans 16 catégories d’impact. La normalisation et pondération des impacts (cf. I.4.2) permet de définir les impacts les plus importants pour nos processus comme l’illustre la figure 10.

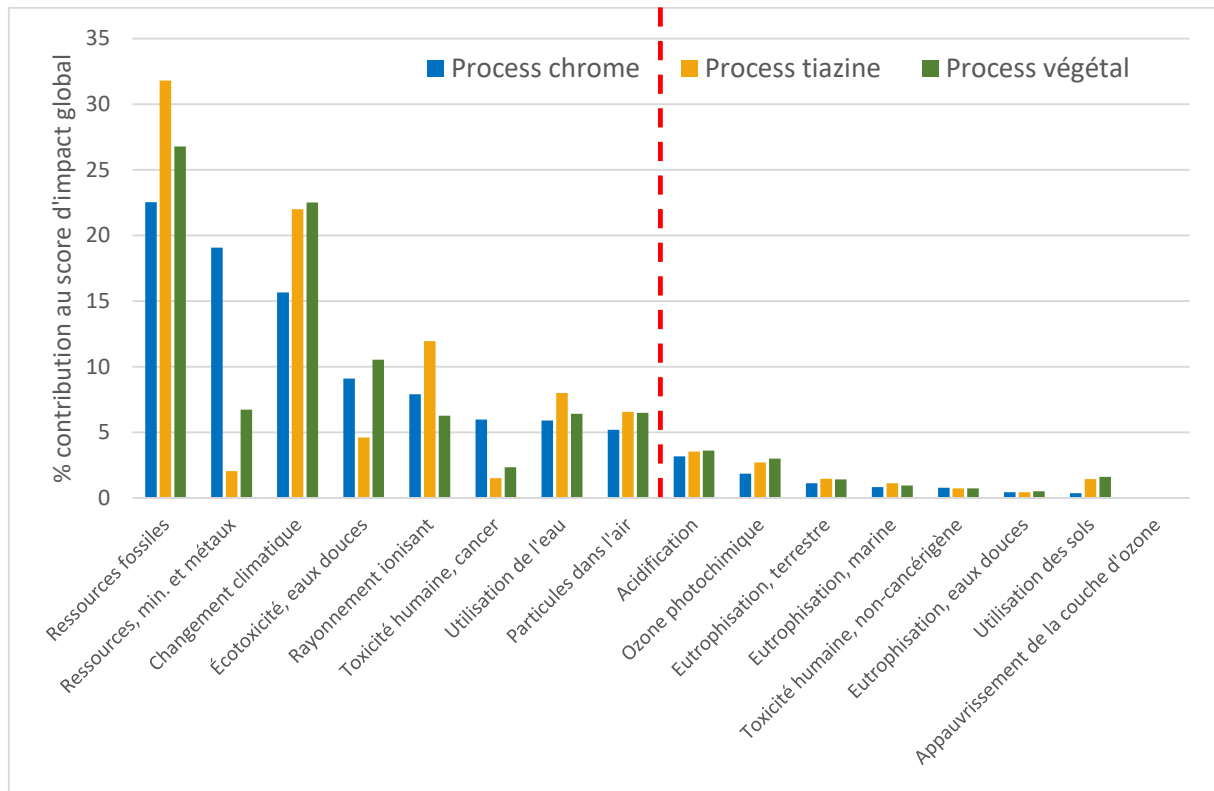


Figure 10 : Pondération des impacts pour les 3 process de tannage/corroyage au laboratoire pour 1 m² de cuir fini

L'utilisation de ressources fossiles est l'impact le plus influent quel que soit le tannage/corroyage étudié. Cet impact inclut la production des produits pétro-sourcés comme le sont la plupart des produits chimiques utilisés mais également l'utilisation d'énergies fossiles. Ces dernières se retrouvent aussi dans l'indicateur du changement climatique puisque leur combustion émet des gaz à effet de serre.

Concernant le chrome, le deuxième impact influent est logiquement l'utilisation de ressources minérales, puis viennent le changement climatique, l'écotoxicité de l'eau, le rayonnement ionisant, la toxicité humaine (cancer), l'utilisation de l'eau et les particules dans l'air.

Pour les deux autres tannages/corroyages, on retrouve en impacts majeurs le changement climatique, l'utilisation de l'eau, le rayonnement ionisant et les particules dans l'air. Les impacts « ressources minérales » et « toxicité humaine » sont beaucoup moins importants pour ces process sans chrome.

II.4.3 Comparaison globale des différents tannages/corroyages

Le tableau 6 présente les résultats des principaux impacts des différents procédés pour 1 m² fini, avec la valeur réelle de chaque impact. La figure 11 a été obtenue à partir de la valeur pondérée en µpoints de chaque processus pour les mêmes impacts.

Il peut être déterminé que le processus global Triazine obtient des résultats plus élevés pour le changement climatique, les particules en suspension, les ressources fossiles, le rayonnement ionisant et l'utilisation de l'eau. Il est suivi pour ces impacts par le tannage végétal. Le processus au chrome est celui qui présente les valeurs les plus faibles sur ces impacts. En revanche, le processus global du chrome est dominant pour la toxicité humaine (cancer) et l'utilisation des ressources en minéraux et métaux. On remarque également que tannages et corroyages ont un impact proche sauf pour le tannage au chrome où 63 % de l'impact provient du tannage.

PARTIE 3 – ÉTUDES DE CAS – ACV COMPARATIVES DE TANNAGES

Impacts	Unité	chrome			Triazine			Végétal		
		Total	tannage	corroyage	Total	tannage	corroyage	Total	tannage	corroyage
Ressources fossiles	MJ	93,06	49,06	43,99	234,51	127,49	107,02	139,94	78,83	61,11
Ressources, min. et métaux	kg Sb eq	8,52E-05	7,82E-05	6,99E-06	1,64E-05	5,17E-06	1,12E-05	3,79E-05	3,32E-05	4,71E-06
Changement climatique	kg CO2 eq	2,96	1,20	1,76	7,45	2,39	5,06	5,40	2,16	3,24
Utilisation de l'eau	m3 depriv.	4,22	2,92	1,31	10,17	6,67	3,50	5,79	3,08	2,72
Ecotoxicité eaux douces	CTUe	122,94	103,87	19,07	87,10	59,60	27,51	169,97	146,61	23,35
Rayonnement ionisant	kBq U-235 eq	3,53	2,66	0,87	9,50	7,98	1,53	3,53	2,64	0,89
Toxicité humaine, cancer	CTUh	2,56E-08	2,25E-08	3,08E-09	1,16E-08	4,39E-09	7,21E-09	1,28E-08	9,12E-09	3,65E-09
Particules dans l'air	disease inc.	1,82E-07	7,16E-08	1,11E-07	4,11E-07	1,36E-07	2,75E-07	2,88E-07	1,45E-07	1,43E-07

Tableau 6 : Résultats des principaux impacts pour 1 m² de cuir fini selon les différents tannages/corroyages au laboratoire

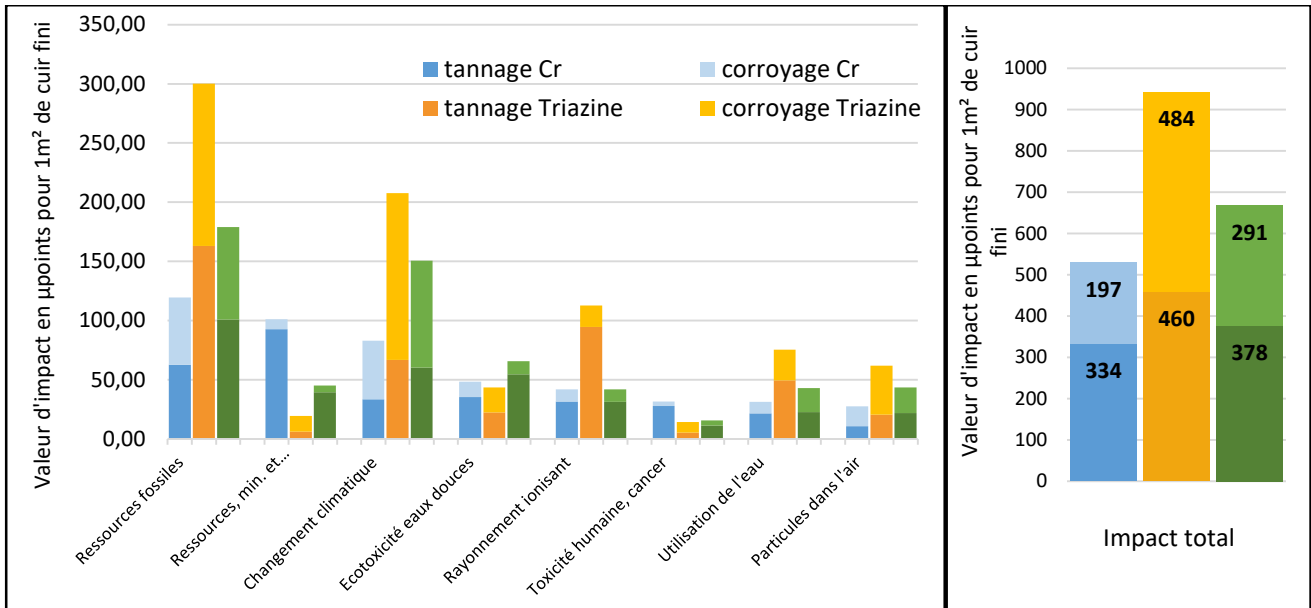


Figure 11 : Impact en µpoints pour 1 m² de cuir fini pour les 3 tannages/corroyages au laboratoire

II.4.4 Déterminations des étapes les plus impactantes

En décomposant l'impact total pondéré (µpoints) par sous-processus (cf. figure 12), on observe que c'est le bain qui a le plus d'impact pour toutes les chimies étudiées. Le bain comporte l'eau, les produits chimiques avec leur transport.

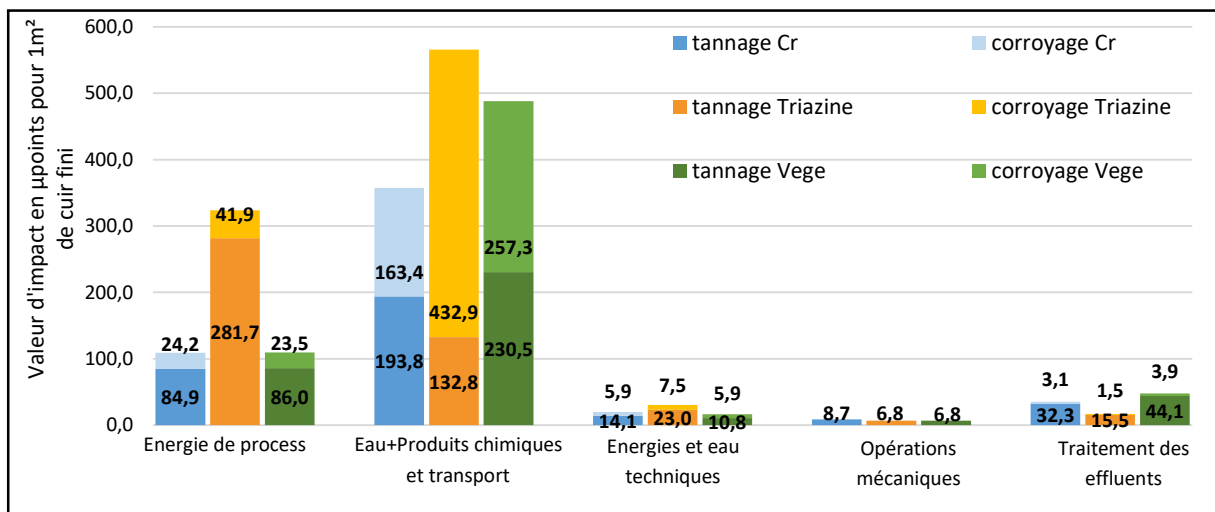


Figure 12 : Décomposition de l'Impact global en µpoints pour 1 m² de cuir fini selon les tannages/corroyages au laboratoire

Le deuxième sous-processus le plus impactant est l'énergie de process. Alors que pour le chrome et le végétal, les résultats sont assez proches, la triazine se distingue par des impacts trois fois supérieurs. Ces proportions étaient déjà présentes sur les valeurs brutes d'énergie analysées précédemment, c'est avant tout la longueur du process associé à une chauffe du foulon qui sont responsables de ces résultats.

II.4.5 Détermination des contributeurs les plus importants

Afin d'aller plus loin dans l'analyse et d'identifier l'impact des composés chimiques, l'analyse a été réalisée au niveau de chacun des bains de tannage/corroyage et est illustrée sur la figure 13. Les produits chimiques pour lesquels les données secondaires sont jugées peu fiables (cf tableau 5) sont en rouge dans le graphique.

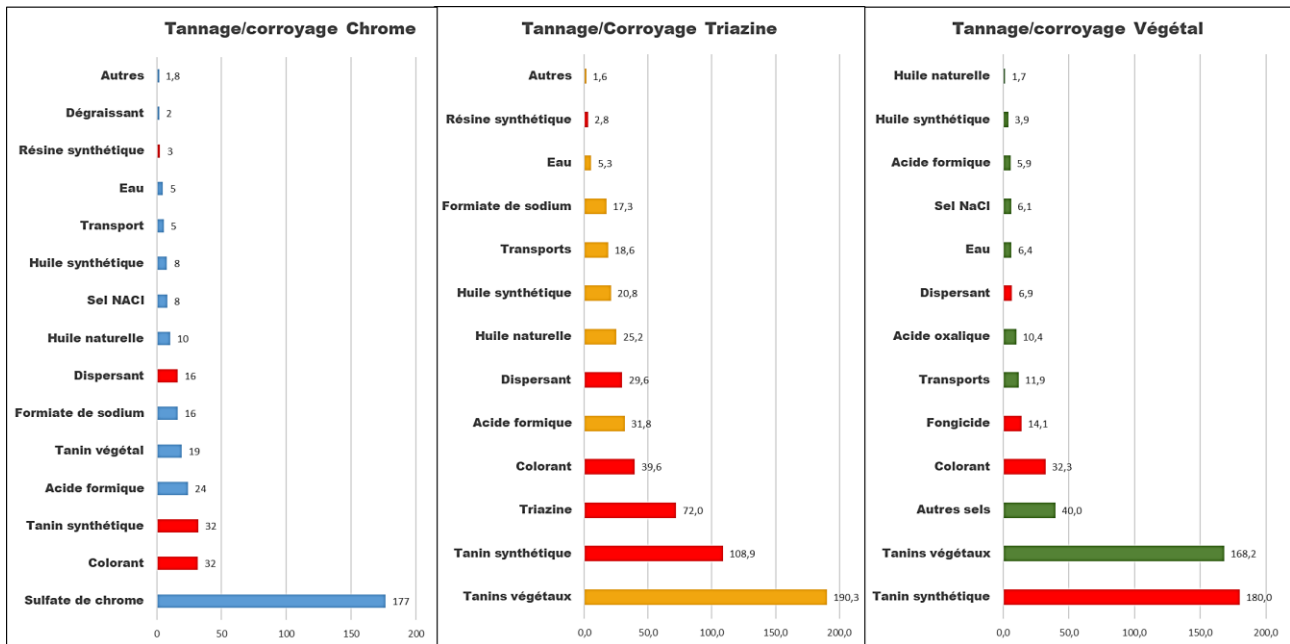


Figure 13 : Décomposition de l'Impact du bain e-----n μpoints pour 1 m² de cuir fini selon les tannages/corroyages au laboratoire

Concernant le processus au chrome, c'est le sulfate de chrome qui a plus de la moitié de l'impact total du bain. Les produits peu fiables ne représentent pas plus de 23 % de l'impact et par ailleurs colorant, dispersant et résine sont présents dans les mêmes proportions dans les autres procédés. On peut donc affirmer que le résultat obtenu est relativement fiable.

Concernant le processus à la triazine, les données secondaires utilisées pour les principaux agents tannants (triazine et tanins synthétiques) sont peu fiables. Ainsi plus de 40 % de l'impact est dû à des produits dont la fiabilité est incertaine. Le résultat obtenu est donc à nuancer.

Concernant le processus végétal, une quantité importante de tanins synthétiques est mis en œuvre, or les données secondaires pour ces produits sont considérées comme peu fiables. Il en découle qu'environ 40 % de l'impact global repose sur des incertitudes. Le résultat obtenu est donc également à nuancer.

II.5. Interprétation

L'analyse a montré l'impact important des produits chimiques utilisés pour le tannage sur l'impact global des procédés. Il a été démontré également que la fiabilité des données secondaires pour les tannages alternatifs au chrome n'est pas suffisante. Ainsi il est nécessaire d'obtenir des données

primaires pour certains produits spécifiques comme la triazine, les tanins synthétiques, les résines et les dispersants.

Les fournisseurs de ce type de produits ont été interrogés. Aucune ACV n'a été rendue publique pour ces produits chimiques spécifiques au cuir. Les quelques analyses réalisées sont pour le moment confidentielles et il a été difficile d'obtenir les résultats. Toutefois, après négociations, les résultats des produits suivants ont pu être intégrés à l'étude :

- ✓ Triazine
- ✓ Tanins phénoliques
- ✓ Tanins sulfonés
- ✓ Tanins polyaldéhyde

Pour des raisons de confidentialité, les impacts de ces produits ne seront pas présentés en détail, ils seront directement intégrés aux calculs des procédés. La figure 14 présente toutefois un comparatif de l'impact global des différents tanins.

Le chrome reste le plus impactant au kilogramme suivi des tanins sulfonés. On remarque un écart relativement faible entre les résultats issus de bases génériques et les données primaires des fournisseurs pour la triazine et les tanins phénoliques. Dans le détail (non illustré pour des raisons de confidentialité), les écarts les plus importants concernent l'utilisation des ressources fossiles et l'empreinte carbone (changement climatique), celui-ci est surestimé dans les données génériques d'environ 10 % pour la triazine, d'environ 15 % pour le tanin phénolique et de plus de 30 % pour les tanins sulfonés, il est en revanche sous-estimer d'environ 100 % pour le tanin polyaldéhyde.

Il est aussi intéressant de noter que la donnée utilisée pour les tanins végétaux est considérée comme fiable mais elle provient de données sur le tanin châtaignier. Or, pour le process triazine, les tanins végétaux sont un mélange sumac/myrobolan/tara et pour le process végétal un mélange quebracho/châtaignier. Les données actuellement disponibles ne nous permettent pas de faire la différence entre ces tanins. Toutefois, leur mode de fabrication étant différent, des écarts existent certainement. En effet, la tara par exemple, ne nécessite pas d'extraction (cf. Partie 1.II.2).

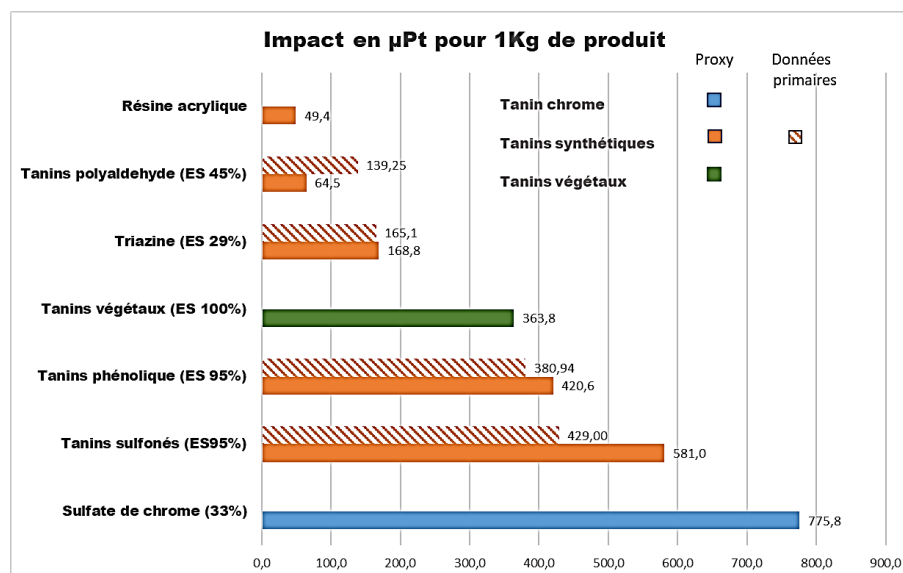


Figure 14 : Calcul des impacts en µpoints pour 1 kg des principaux tanins aux extraits secs habituellement commercialisés (données issues de la base de données EF3.1/PEFCR cuir pour les proxys et de la collecte auprès des fournisseurs de produits chimiques pour les données primaires)

La figure 15 présente les résultats finaux comparatifs entre les calculs intégrant les proxys des bases de données (cf. tableau 5) et les calculs intégrant les données primaires des produits chimiques mentionnés précédemment.

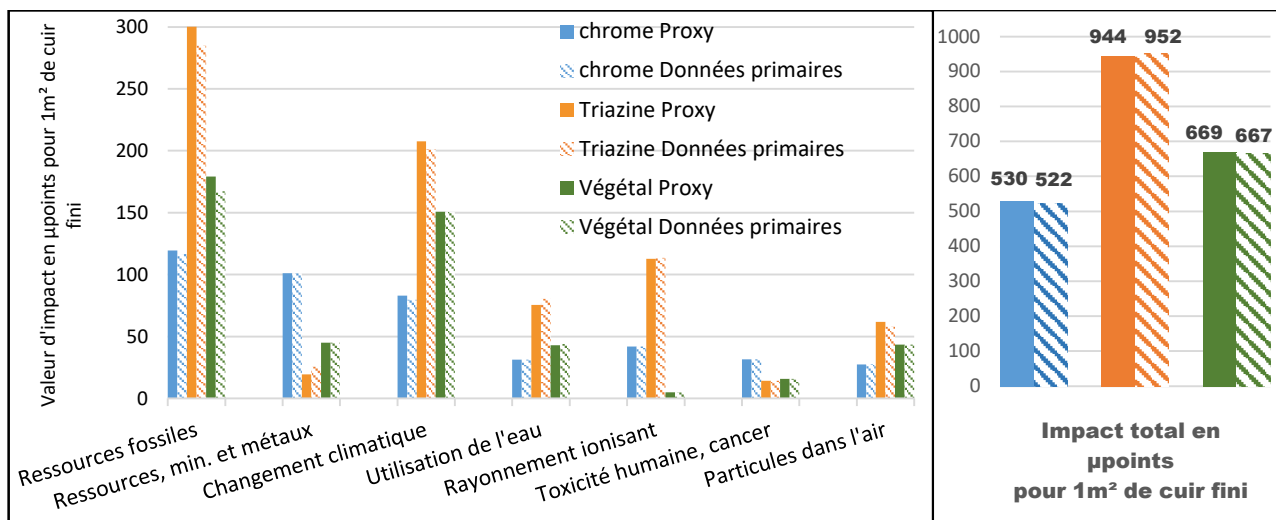


Figure 15 : Calcul des principaux impacts des tannages/corroyages pour 1 m² de cuir fini au laboratoire

L'écart final entre les résultats issus des bases de données et ceux obtenus à partir des données primaires est assez faible et ne change pas les conclusions précédentes même si l'empreinte carbone et l'impact sur les ressources fossiles peuvent être légèrement plus bas. Malgré des écarts importants d'impact entre les différentes chimies de tannages, on remarque que c'est avant tout la différence dans les quantités de produits introduits dans les recettes qui influence le résultat final.

II.6. Conclusion

La réalisation en laboratoire des 3 tannages étudiés permet une première comparaison des résultats d'impact. Il apparaît ainsi que les principaux contributeurs à l'impact global sont les produits chimiques utilisés puis l'énergie de process.

De ce fait, c'est le tannage à la triazine qui obtient les plus mauvais résultats, cumulant une énergie de process plus élevée (du fait du temps de process plus long et d'une chauffe nécessaire) et une quantité importante de produits chimiques mis en œuvre. L'utilisation de données primaires pour les produits chimiques confirme ce résultat.

Le tannage au chrome obtient les meilleurs résultats du fait d'un process court et d'une faible quantité de produits mis en jeu. Dans son cas, c'est le sulfate de chrome qui avec seulement 5,5 % de produit mis en jeu est responsable de plus de 34 % des impacts globaux du procédé. Il faudra donc nuancer ce résultat avec les recettes industrielles qui peuvent être plus complexes et mettre en jeu davantage de produits.

Le tannage végétal obtient un score intermédiaire qui correspond également à une mise en jeu de quantité de produits intermédiaire entre chrome et triazine.

À la lumière de ces premiers résultats, l'impact des recettes utilisées apparaît comme étant le plus important. Or, celles-ci varient considérablement d'une tannerie à l'autre et d'un article à l'autre même pour une chimie identique. Le second impact, lié à l'énergie des processus, montrera certainement des différences notables entre un environnement de laboratoire et un site industriel. Il est donc essentiel de réaliser cette étude dans un contexte industriel, en dehors du cadre expérimental du laboratoire afin de nuancer ces premiers résultats.

III. ACV des tannages en milieu industriel, Tannerie 1: Comparaison triazine/chrome sur veau

III.1. Méthodologie pour la collecte et le traitement des données

Cette partie précise d'une part les procédés réalisés en milieu industriel dans la limite de confidentialité et d'autres parts la méthodologie employée pour la collecte des données sur site.

III.1.1 Choix des procédés de fabrication

Les cuirs réalisés au sein de cette tannerie sont des peaux de veau d'origine française. L'étude est réalisée sur le tannage au chrome qui est le standard de la tannerie, et les données ont été collectées entre 2022 et 2024, soit par des mesures en continu, soit par des campagnes de mesures. De plus ce site produit occasionnellement des lots industriels de tannage à la triazine, ce tannage a ainsi pu être étudié par la collecte des données spécifiques à ces productions.

Concernant le corroyage, les recettes choisies correspondent à celles utilisées pour obtenir un même article fini que ce soit à base de tannage au chrome ou à la triazine. Ces recettes varient fortement d'un tannage à un autre, le but étant d'obtenir un article avec les mêmes performances physico-mécaniques que sensorielles. Cette mise au point a été réalisé préalablement à l'étude par la tannerie.

Le tableau 7 synthétise les recettes simplifiées étudiées.

Opérations	Tannage/corroyage chrome			Tannage/corroyage Triazine		
	Produits chimiques	%*	Durée (h)	Produits chimiques	%*	Durée (h)
Picklage	Eau	35	1,75			
	Sel NaCl	4				
	Acide Sulfurique	1,1				
Tannage	Eau	83	20,4	Eau	411	38,25
	Sulphate de chrome	5,5		Triazine	10	
				Tanin synthétique	3	
Essorage/dérayage						
Corroyage	Eau	671	23	Eau	1553	23
	Résines	3		Résines	6	
	Colorant	3		Colorant	4	
	Huile naturelle	3		Huile naturelle	9,5	
	Huile synthétique	6		Huile synthétique	12	
	Tanin synthétique	10		Tanin synthétique	6	
	Tanin végétal	4		Tanin végétal	32	
	Bases et acides	Variable		Bases et acides	variable	

* Les quantités sont indiquées en % du poids de peau

Tableau 7 : Représentation synthétique des recettes utilisées pour la fabrication des cuirs tannerie 1

III.1.2 Environnement de travail

Toutes les mesures ont été réalisées sur le site industriel en France, nommé « Tannerie 1 ».

Les équipements utilisés sont ceux des ateliers de production du site.

L'eau utilisée est celle du réseau de la commune, sa température a été mesurée chaque mois afin d'intégrer les variations annuelles aux consommations d'eau chaude.

Le chauffage de l'eau est assuré par vapeur produite par une chaudière à gaz. Une pompe doseuse assure ensuite la température et le volume voulu par mélange de l'eau chaude et de l'eau du réseau.

Les opérations mécaniques se composent de l'essorage et de la mise à l'épaisseur (refendeuse puis dérayeuse). La mesure de la surface est réalisée sur une mesureuse à l'étape de wet-blue puis en fini. Concernant l'environnement de l'atelier, le chauffage est assuré par une chaudière vapeur et l'éclairage est assuré au moyen de différents systèmes (néons, leds...) qui ont été identifiés. Les effluents sont traités dans une station spécifique à la tannerie qui assure une première filtration du chrome et un traitement physico-chimique. Après quoi, les effluents sont rejetés dans le réseau de la ville et sont traités par la station communale. Pour l'étude, un double traitement a été intégré : station interne (données primaires) + station communale (données secondaires). Les boues de station sont traitées comme déchets, les autres déchets solides (refente/dérayures) sont recyclés.

III.1.3 Méthodes de mesure

Différents systèmes ont été utilisés pour la collecte des données primaires sur le site.

i. Energies

Concernant l'énergie de process des équipements : Dans le cas du tannage au chrome, pour chaque équipement, une mesure sur plusieurs semaines ou mois a été réalisée à l'aide d'un analyseur/enregistreur de réseau, puis rapportée au m² produits sur la période. Pour le tannage à la triazine, les mesures ont été réalisées lors de ces productions spécifiques et ramenées à la surface produite.

Concernant l'énergie pour l'eau chaude, un calcul d'énergie théorique a été appliqué suivant l'équation décrite dans la figure 16 en prenant en compte les caractéristiques de la chaudière à gaz utilisée et les variations de températures de l'eau d'origine. A noter que les pertes de chaleur, qui dépendent à la fois de la distance entre la chaudière et la pompe doseuse mais aussi de la qualité de calorifugeage du réseau, ne sont pas pris en compte. La valeur retenue est donc sous-estimée.

$P_{\text{procédé}} = Q_{\text{vapeur}} * (H_{\alpha \text{ bar}} + CP_{\alpha \text{ bar}} * \text{Surchauffe})$	
P= puissance en KW	Q _{vapeur} = débit de vapeur en Kg/s
H _{αbar} = enthalpie vapeur pour une pression de α bar en KJ/Kg	Surchauffe= Tmesurée-Tthéorique en k
CP _{αbar} = Chaleur spécifique pour un pression de α bars en KJ/Kg.k	

Figure 16 : Equation du calcul de l'énergie pour l'eau chaude, tannerie 1.

Concernant l'énergie technique :

- Pour le chauffage, une moyenne de consommation été/hiver a été établie sur le site puis ramenée au m² produit sur les périodes ainsi qu'à la surface de l'atelier étudié. Le surplus de consommation mesuré en hiver a été considéré comme l'énergie technique lié au chauffage.
- Pour l'éclairage, une estimation du nombre de néons a été faite en fonction de la surface utilisée et l'énergie a été calculé en fonction des durées des procédés (les opérations ayant lieu la nuit sans opérateur n'ont pas été prises en compte).

ii. Eau

Différents compteurs ont pu être posés dans l'atelier afin de réaliser des mesures en continu sur une période d'une année.

Ainsi l'eau de process et l'eau technique ont pu être mesurées sur tous les équipements, y compris au niveau de la station d'épuration.

iii. Déchets solides

Les boues de station ont été pesées mensuellement (associé à un extrait-sec) et ramenées à la quantité d'effluents du procédé. Les refentes sont suffisamment épaisses pour être revendues. Les dérayures sont recyclées. Pour ces dernières, des mesures statistiques sur des lots tannés au chrome et tannés triazine ont été réalisées (pesée et extrait-sec).

iv. Effluents et station de traitement

Le calcul du volume d'effluents a été estimé pour le tannage et ensuite pour le corroyage à la somme de l'eau et des produits chimiques introduits pour chaque opération, incluant les bains de rinçage. Au niveau de la station d'épuration, la quantité de produits chimiques consommée a été enregistrée mensuellement et a pu être ramenée au m³ traités. Pour le tannage et le corroyage, l'effluent type reconstitué a été analysé afin d'obtenir les données nécessaires.

v. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés à chaque étape sont connus grâce aux recettes préenregistrées. Afin de valider ces valeurs, un inventaire annuel a permis de rapprocher les valeurs théoriques et réelles, un écart de moins de 1 % a pu être constaté au niveau du tannage.

III.2. Collecte des données primaires, inventaires et données secondaires

Le tableau 8 présente une synthèse des résultats de l'inventaire.
















Inventaire	Unités	Tannage		Corroyage		Opérations mécaniques		
		Chrome	Triazine	Chrome	Triazine	Essoreuse	Refendeuse	Dérayeuse
 Eau process	L/m ²	9,52	22,62	11,10	21,48	1,60	/	/
 Eau technique	L/m ²	0,35	0,35	0,41	0,41	/	/	/
 Eau station	L/m ²	0,72	0,72	0,72	0,72	/	/	/
 Produits chimiques	Kg/m ²	0,68	0,96	0,90	1,11	/	/	/
 Electrique Machines	KWh/m ²	0,5343	0,3886	0,2279	0,3533	0,5084	0,0746	0,0619
 Thermique Eau chaude		0,0486	0,3221	0,4811	0,8775	0,0274	/	/
 Electrique compresseur		0,0772	0,0772	0,0037	0,0037	/	/	/
 Electrique Eclairage	KWh/m ²	0,0082	0,0109	0,0012	0,0018	/	/	/
 Electricité Station		0,0175	0,0397	0,0206	0,0382	/	/	/
 Energie thermique technique								
 Chauffage/Clim/eau chaude tech.	KWh/m ²	0,2281	0,2281	0,1425	0,1425	/	/	/
 Déchets solides	WB						0,000	0,402
	WW						0,000	0,449
 Boues	Kg/m ² sec	0,012	0,027	0,014	0,026			
 Effluents	L/m ²	10,55	23,93	12,41	23,01	/	/	/
 Charge effluents résidus secs	g/m ²	832	519	285	554	/	/	/

Tableau 8 : Inventaire de la collecte des données primaires, tannerie 1

En premier lieu, l'analyse des postes énergétiques (cf. figure 17) permet d'affirmer que les consommations d'énergie process (équipements) sont proches pour les deux tannages. En revanche, l'énergie liée à l'eau chaude est différente : alors que le tannage au chrome ne nécessite que très peu d'eau chaude, celui à la triazine en consomme davantage. Au niveau du corroyage, les deux chimies nécessitent de l'eau chaude mais la triazine consomme quasiment le double d'énergie liée à un volume d'eau chaude plus important. On voit ici une différence avec les résultats de laboratoire, ces différences s'expliquent principalement par des technologies d'équipements qui diffèrent : le maintien de la température du foulon lors du tannage à la triazine peut être obtenu soit directement par chauffage électrique du foulon, soit par l'addition d'eau chaude.

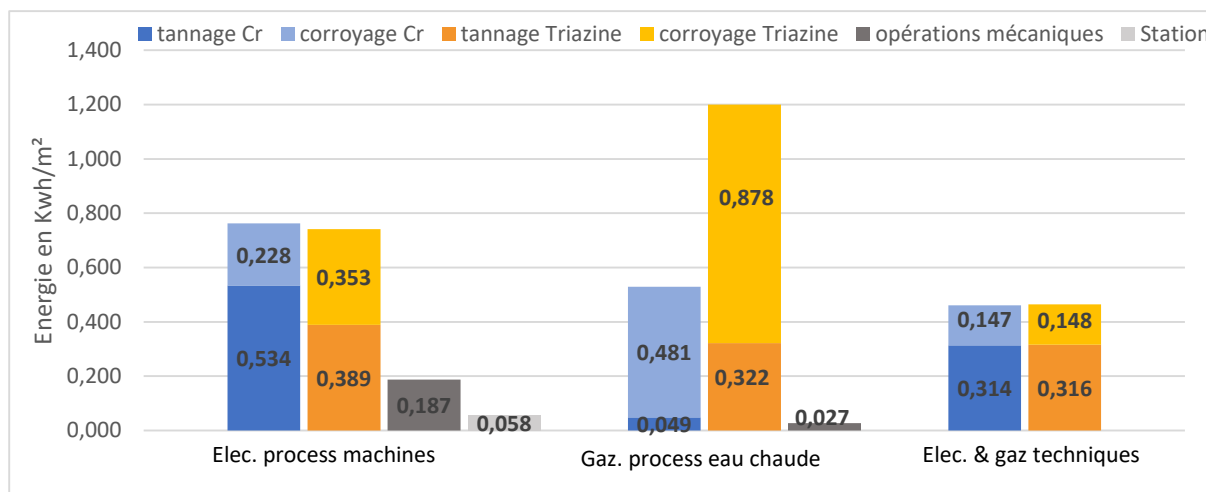


Figure 17 : Répartition des consommations d'énergies lors du tannage/corroyage, tannerie 1

Concernant l'eau (cf. figure 18), le tannage et le corroyage au chrome consomment environ deux fois moins d'eau que le tannage et le corroyage à la triazine. Pour le tannage, il s'agit avant tout d'un nombre plus important de rinçages qui n'était pas nécessaire en laboratoire. Pour le corroyage, une plus grande quantité de produits chimique, occasionne des dilutions à l'eau importante. En effet, le cuir à la triazine demande davantage d'agents de retannage et de nourriture pour atteindre les performances voulues.

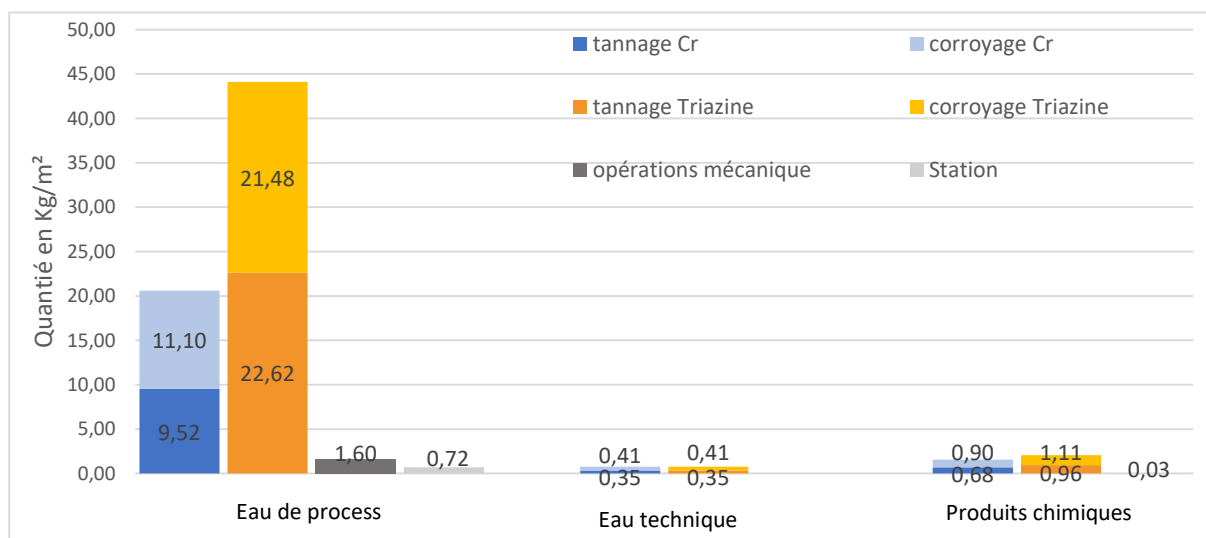


Figure 18 : Répartition des consommations d'eau et produits chimiques lors du tannage/corroyage, tannerie 1

Enfin, pour l'analyse des effluents (cf. figure 19), c'est la phase de picklage qui impacte le plus, étant donné que le sel n'est pas fixé dans la peau et se retrouve directement dans les rejets (CI) ; De fait, c'est

le tannage au chrome qui contient le plus de résidus secs dans ses effluents. La DCO (Demande Chimique en Oxygène), caractéristique des matières organiques, est plus élevée pour le tannage et le corroyage à la triazine.

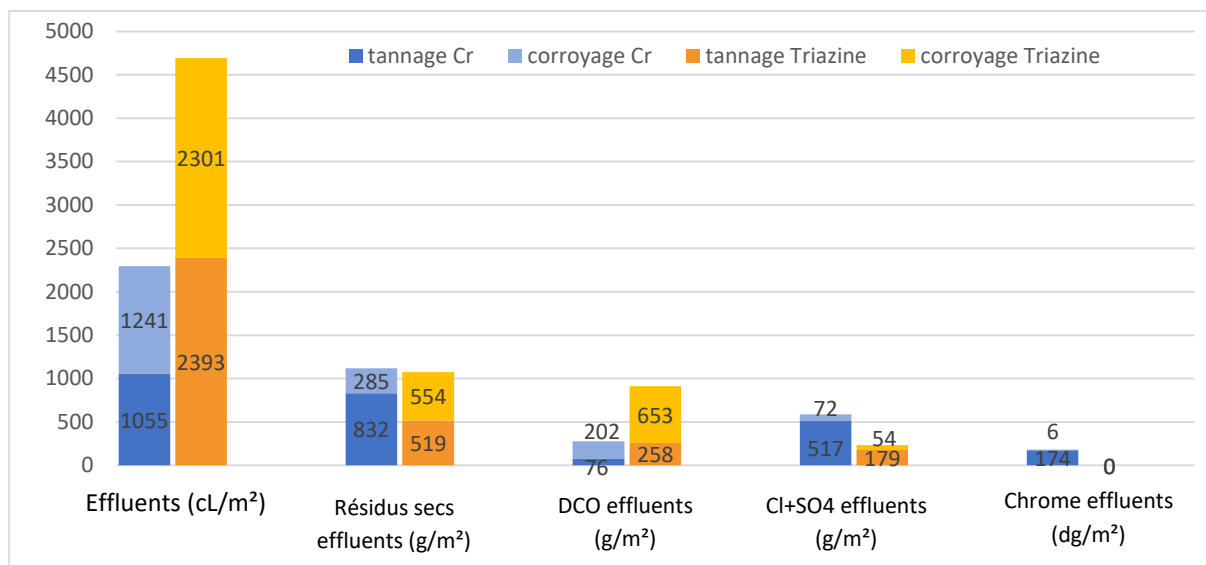


Figure 19 : Volumes et compositions des effluents (avant traitement) en fonction des tannages/corroyages, tannerie 1

Les données secondaires utilisées pour cette étude sont les mêmes que celles utilisées pour l'étude de laboratoire. A chaque fois que cela a été possible, les données pour les produits chimiques sont celles provenant directement des fournisseurs comme vu au paragraphe II.5., limitant ainsi l'utilisation de proxy de fiabilité basse.

III.3. Analyse d'impacts : résultats de l'ACV

La structure des processus suit la même que celle utilisée pour le laboratoire (cf II.4.1)

III.3.1 Détermination des impacts les plus importants

Par souci de comparabilité avec les précédentes études, l'évaluation des impacts environnementaux est réalisée selon la méthode EF 3.1, avec agrégation dans les 16 catégories d'impact définies. La figure 20 illustre les impacts les plus importants pour nos processus.

Le changement climatique et l'utilisation de ressources fossiles sont les impacts les plus influents pour les deux process (si on exclut l'impact sur les ressources minérales du process chrome). Les ressources fossiles sont directement liées à l'énergie et aux matières premières pétro-sourcées. L'impact du chrome sur la toxicité humaine (cancer) ressort également.

L'écotoxicité des eaux douces ressort en 4^{ème} position des impacts les plus importants (en 9^{ème} position au laboratoire), essentiellement liée au relargage des sels dans les effluents qui ne sont pas captés par les stations d'épuration. Le rayonnement ionisant se retrouve relégué à la 10^{ème} position sur cette étude alors qu'il faisait partie des impacts les plus importants au laboratoire, lié à une consommation électrique bien supérieure au m².

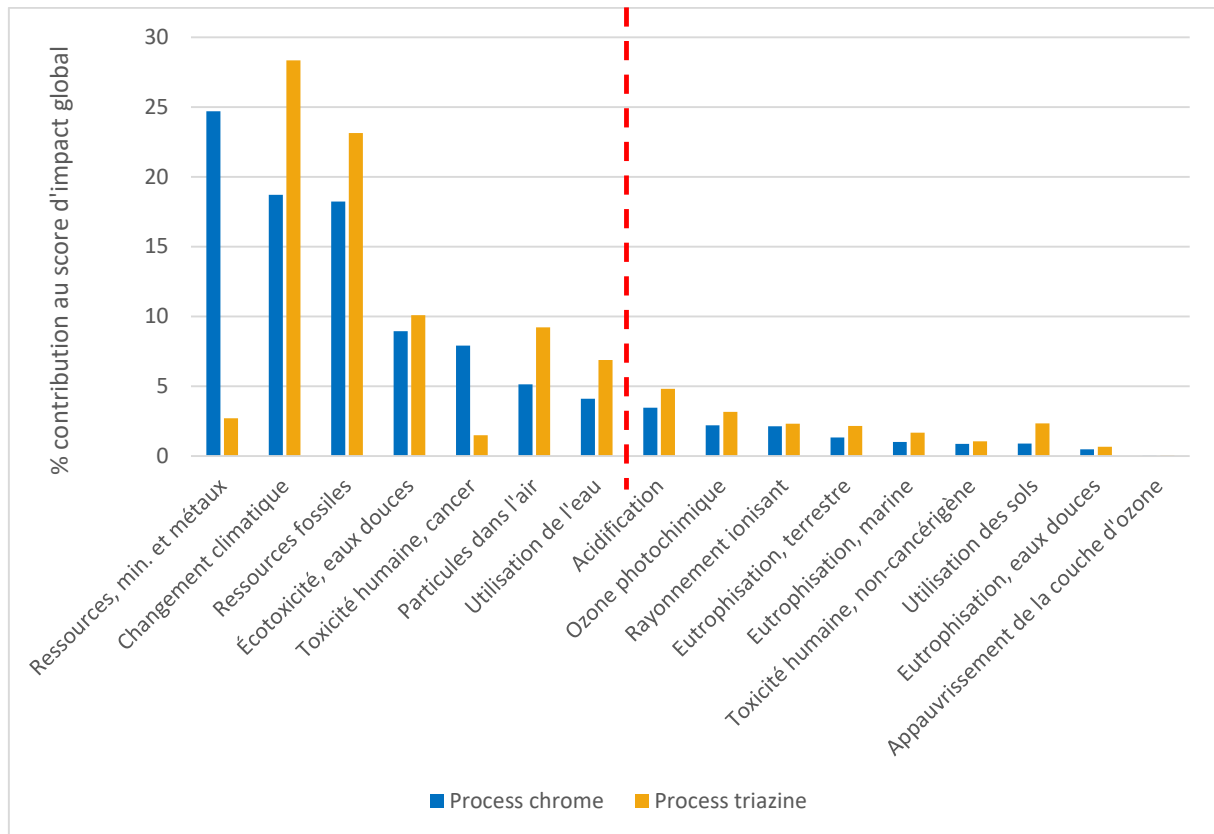


Figure 20 : Pondération des impacts pour les 2 process de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini, tannerie 1

III.3.2 Comparaison globale des différents tannages/corroyages

Les impacts environnementaux des procédés, en valeur réelle puis pondérée (μ points), sont résumés dans le tableau 9 et représentés dans la figure 21.

Dans ce contexte industriel, le procédé triazine présente également des impacts plus importants, notamment sur le changement climatique, les particules en suspension, les ressources fossiles, l'écotoxicité de l'eau douce et l'utilisation de l'eau. Le processus chrome affiche des niveaux plus faibles pour ces impacts mais reste dominant pour la toxicité humaine et l'utilisation des ressources en minéraux et métaux.

Alors que pour le process au chrome, c'est le tannage qui est le plus impactant avec 57 % des impacts, pour le process à la triazine, c'est le retannage qui engendre le plus d'impact avec plus de 64 % du total.

Impacts	Unité	chrome			Triazine		
		Total	tannage	corroyage	Total	tannage	corroyage
Ressources fossiles	MJ	74,41	29,52	44,89	103,51	34,84	68,67
Ressources, min. et métaux	kg Sb eq	1,09E-04	1,01E-04	7,92E-06	1,30E-05	6,11E-06	6,89E-06
Changement climatique	kg CO2 eq	3,51	1,22	2,29	5,93	1,77	4,16
Utilisation de l'eau	m3 depriv.	2,88	1,42	1,46	5,31	1,96	3,35
Écotoxicité, eaux douces	CTUe	93,98	66,36	27,62	124,36	87,72	36,64
Toxicité humaine, cancer	CTUh	3,35E-08	2,91E-08	4,39E-09	6,84E-09	2,18E-09	4,66E-09
Particules dans l'air	disease inc.	1,78E-07	7,47E-08	1,03E-07	3,51E-07	1,40E-07	2,11E-07

Tableau 9 : Résultats des principaux impacts pour 1 m² de cuir fini selon les différents tannages/corroyages, tannerie 1

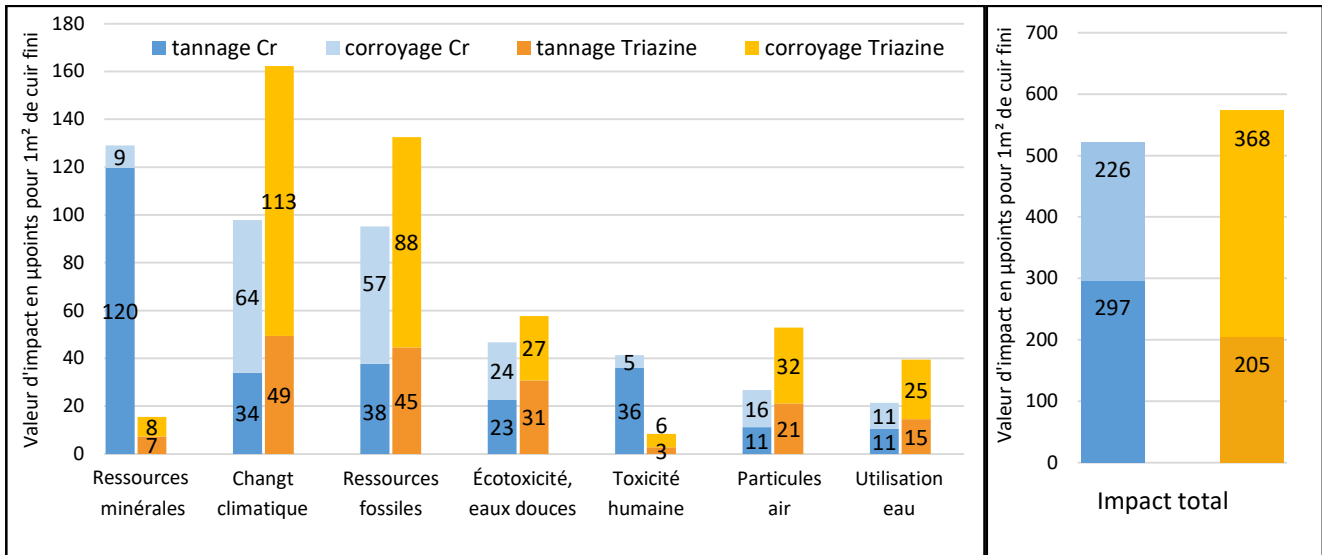


Figure 21 : Impact en µpoints pour 1 m² de cuir fini pour les 2 tannages/corroyages, tannerie 1

III.3.3 Déterminations des étapes les plus impactantes

La décomposition des impacts pondérés par sous-processus (cf. figure 22) met en évidence une contribution dominante du bain, qui dépasse largement celles des autres sous-processus..

Viennent ensuite l'énergie de process et le traitement des effluents. Concernant l'énergie de process, le process à la triazine est un peu plus impactant. Concernant les effluents, c'est avant tout le rejet de chlorures non captés par les stations qui entraîne un impact non négligeable, notamment sur l'écotoxicité des eaux douces. Bien que le procédé à la triazine ne comporte pas de sel, c'est la triazine elle-même qui relargue du Cl⁻ lors de sa réaction. Au final, les quantités résiduelles dans les effluents de tannage sont proches pour les deux procédés.

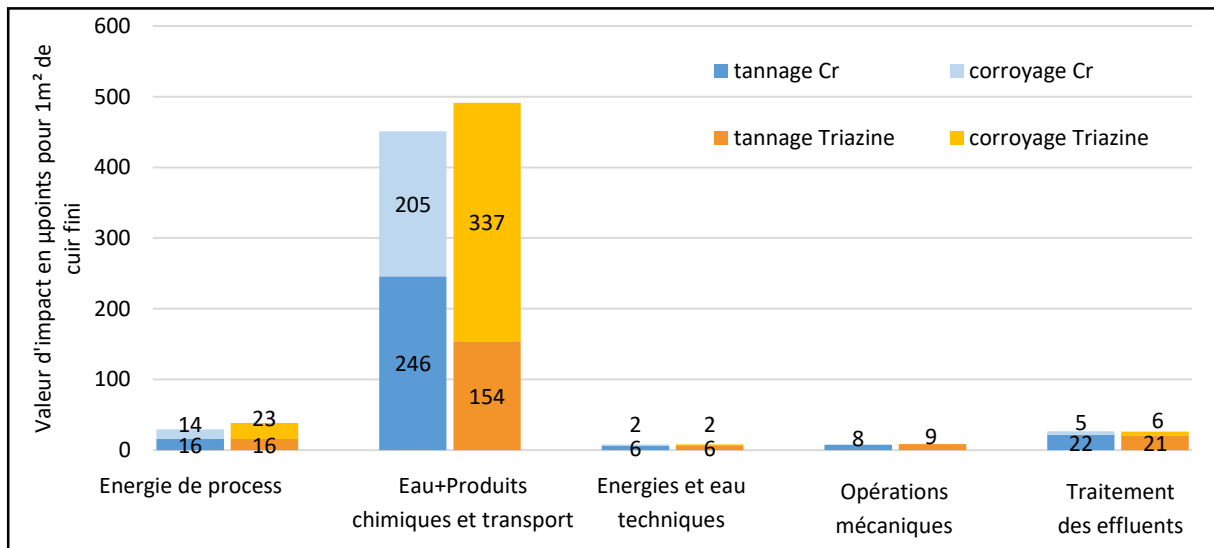


Figure 22 : Décomposition de l'Impact global en µpoints pour 1 m² de cuir fini selon les tannages/corroyages, tannerie 1

III.3.4 Détermination des contributeurs les plus importants

L'analyse par bain, qui s'est révélée pertinente pour identifier les principaux contributeurs dans l'étude laboratoire (cf. II.4.5), est reconduite ici afin de préciser les sources d'impact du procédé. Les résultats sont présentés figure 23.

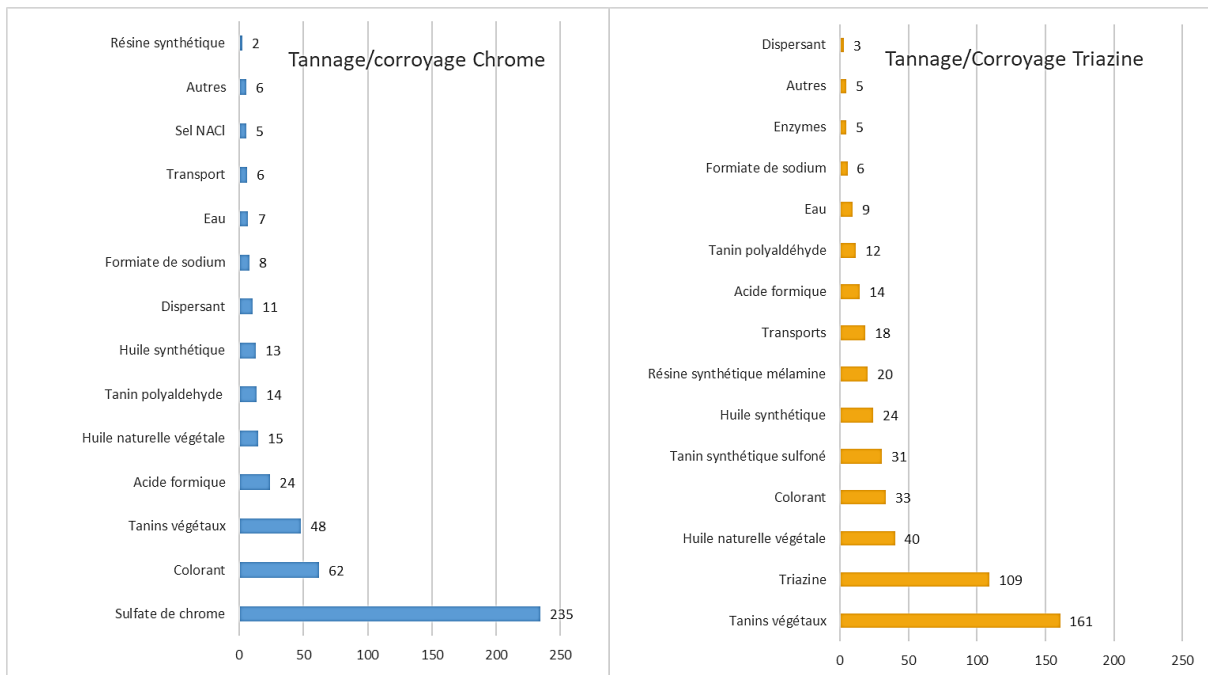


Figure 23 : Décomposition de l'Impact du bain en μ points pour 1 m² de cuir fini selon les tannages/corroyages, tannerie 1

Concernant le processus au chrome, le sulfate de chrome représente à lui seul plus de 50 % de l'impact du bain et 45 % de l'impact total du processus.

Concernant le processus à la triazine, ce sont les tanins végétaux utilisés en retannage qui sont les plus impactants (33 % du bain et 28 % du process global), suivis de la triazine elle-même (22 % du bain et 19 % du processus global).

III.4. Interprétation & Conclusion

L'analyse ci-dessus des deux process, chrome et triazine, a permis une comparaison des résultats d'impact en configuration industrielle. Il apparaît ainsi que les principaux contributeurs à l'impact global sont les produits chimiques utilisés puis l'énergie de process et le traitement des effluents.

De ce fait, c'est le tannage à la triazine qui obtient les moins bons résultats, cumulant une énergie de process un peu plus élevée et une quantité importante de produits chimiques mise en œuvre, notamment lors du corroyage. Toutefois, il faut rappeler que la donnée utilisée pour les tanins végétaux fait référence au châtaignier, or les tanins végétaux réellement utilisés diffèrent, notamment la tara qui a certainement un impact inférieur puisqu'il n'y a pas d'extraction (cf. Partie 1.II.2). Le tannage au chrome obtient de meilleurs résultats. Dans ce cas, c'est le sulfate de chrome qui avec seulement 5,5 % de produit mis en jeu est responsable d'environ 45 % des impacts globaux du procédé. Toutefois malgré un score global plus impactant et une empreinte carbone plus élevée, le tannage triazine permet de fortement diminuer l'impact sur la toxicité humaine et les ressources minérales.

Cette analyse démontre ainsi l'importance de considérer le procédé dans son intégralité. En effet, le tannage au chrome est particulièrement impactant du fait de l'utilisation du sulfate de chrome. Toutefois, le process à la triazine nécessite l'emploi d'une quantité plus importante de tanins en retannage afin d'assurer des performances équivalentes. Si l'on ne considérait que le procédé de tannage, la triazine serait plus intéressante d'un point de vue environnemental et cette conclusion serait erronée.

IV. ACV des tannages en milieu industriel Tanneries 2&4 : Comparaison végétal/chrome sur bovin

IV.1. Méthodologie pour la collecte et le traitement des données

IV.1.1 Choix des procédés de fabrication

L'étude porte sur des cuirs réalisés à partir de peaux de bovins d'origine européenne. Deux tanneries industrielles ont été mobilisées pour la collecte des données primaires :

- Tannerie 2 (Europe occidentale et France) : le site réalise l'ensemble des opérations de prêtannage synthétique, de corroyage végétal et de corroyage chrome.
- Tannerie 4 (France) : les données de tannage au chrome (wet-blue) proviennent de ce site, utilisé pour compléter les inventaires en l'absence d'accès aux fournisseurs directs de la Tannerie 2.

En effet, pour le cuir chrome, la Tannerie 2 achète des peaux déjà tannées au chrome (wet-blue) auprès de différents fournisseurs. La collecte directe des données auprès de ces fournisseurs n'ayant pas été possible, il a été décidé de privilégier des données primaires industrielles issues de la Tannerie 4 pour la phase de tannage au chrome. Ce choix s'inscrit dans le respect des critères de représentativité recommandés par la norme ISO 14044 (représentativité temporelle, géographique et technologique), afin de privilégier l'utilisation de données primaires industrielles cohérentes avec l'objet de l'étude.

Les cuirs réalisés à partir de ces deux procédés sont à destination de la maroquinerie, mais les deux articles (végétal et chrome) comportent des différences sensorielles : le cuir végétal est plus rigide et non teint.

Opérations	Tannage/corroyage chrome			Tannage/corroyage végétale		
	Produits chimiques	%*	Durée (h)	Produits chimiques	%*	Durée (h)
Picklage	Eau	15.5	1.9	Eau	30	14
	Sel NaCl	5.35		Sel NaCl	6	
	Acide Formique	1.3		Acide Formique	3	
Tannage	Eau	192	13.8	Eau	110	
	Sulphate de chrome	6.5		Tanins synthétiques	13	
Essorage/dérayage						
Corroyage	Eau	1050	12.2	Eau	1150	17.2
	Résines	8		Résines	0	
	Colorant	3		Colorant	0	
	Huile naturelle	0.5		Huile naturelle	2.7	
	Huile synthétique	4		Huile synthétique	0	
	Tanin synthétique	0.8		Tanin synthétique	2	
	Tanin végétal	7.2		Tanin végétal	33.1	
	Tanin minéral	1		Tanin minéral	0	
	Bases et acides	variable		Bases et acides	Variable	

* Les quantités sont indiquées en % du poids de peau

Tableau 10: Représentation synthétique des recettes utilisées pour les cuirs tanneries 2&4

La tannerie 2 utilise un système de récupération de ses bains de tannage végétal. La formule présentée dans le tableau 10 tient compte de ce recyclage : les quantités d'eau et de tanins indiqués sont ceux ajoutés dans le procédé, ils sont complétés par l'ajout d'une quantité de bain recyclé qui n'apparaît pas.

Celui-ci n'est pas comptabilisé pour éviter un doublon.

IV.1.2 Environnement de travail

Toutes les mesures ont été réalisées sur les sites industriels en Europe occidentale (France et autre pays), nommés « Tannerie 2&4 ». Les équipements utilisés sont ceux des ateliers de production des sites. L'eau utilisée est celle du réseau de la commune pour le site français et provient d'un puit pour le site hors France, sa température a été déterminée tout au long de l'année afin d'intégrer si nécessaires les variations annuelles aux consommations d'eau chaude. Il n'y a pas d'utilisation d'eau chaude pour le (pré)tannage végétal et pour le corroyage, le chauffage de l'eau est assuré par une chaudière à gaz. Une pompe doseuse assure ensuite la température et le volume voulu par mélange de l'eau chaude et de l'eau du réseau. Les opérations mécaniques se composent de l'essorage et de la mise à l'épaisseur (dérayage sur wet- white et refente à sec sur wet-blue). La mesure de la surface est réalisée sur une mesureuse en fini. Concernant l'environnement des ateliers, le chauffage est assuré par une chaudière vapeur et l'éclairage est assuré au moyen de différents systèmes (néons, leds...) qui ont été identifiés.

Sur les deux sites, les effluents sont traités dans une station spécifique à la tannerie qui assure une première filtration et un traitement physico-chimique. Après quoi, les effluents sont rejetés dans le réseau de la ville et sont traités par la station communale. Pour l'étude, un double traitement a été intégré : station interne (données primaires) + station communale (données secondaires). Concernant les déchets, tous les déchets solides sans chrome sont recyclés, ceux contenant du chrome sont traités en DIB (déchet industriel banal incinéré ou enfoui).

IV.1.3 Méthodes de mesure

Différents systèmes ont été utilisés pour la collecte des données primaires sur les sites.

i. Energies

Concernant l'énergie de process des équipements : pour chaque équipement, une mesure sur plusieurs semaines ou mois a été réalisée à l'aide d'un analyseur/enregistreur de réseau, puis rapportée au m² produits sur la période.

Concernant l'énergie pour l'eau chaude, un calcul d'énergie théorique a été appliqué suivant l'équation décrite dans la figure 5 en prenant en compte les caractéristiques de la chaudière à gaz utilisée (en excluant la déperdition du réseau).

Concernant l'énergie technique :

- Pour le chauffage, une moyenne de consommation été/hiver a été établie sur le site puis ramenée au m² produit sur les périodes ainsi qu'à la surface de l'atelier étudié. Le surplus de consommation mesuré en hiver a été considéré comme l'énergie technique lié au chauffage.
- Pour l'éclairage, une estimation du nombre de néons a été faite en fonction de la surface utilisée et l'énergie a été calculé en fonction des durées des procédés (les opérations ayant lieu la nuit sans opérateur n'ont pas été prises en compte).
- Un pourcentage de 10 % de l'énergie électrique de process a été ajouté comme énergie technique pour représenter le compresseur et autres éléments électriques sur lesquels aucune mesure n'a pu être faite.

ii. Eau

La pose de compteurs n'a pas été possible sur ces sites, d'autant plus qu'un recyclage de certains bains est en place sur certaines formules. L'eau de process a été estimée d'après les recettes théoriques (avec déduction des bains recyclés) et un pourcentage de 10 % a été appliqué pour estimer l'eau technique.

Une vérification avec la quantité d'effluents traités annuellement par m² a pu être faite et a conforté ces valeurs.

iii. Déchets solides

Les quantités de boues de station générés par m³ traités sont enregistrées (associé à un extrait-sec) et ont pu être estimées en ramenant à la quantité d'effluents du procédé. Pour les autres déchets solides (refente/dérayures/échantillonnage), des mesures statistiques sur des lots ont été réalisées (pesée et extrait-sec).

iv. Effluents et station de traitement

Le calcul du volume d'effluents a été estimé pour le tannage et ensuite pour le corroyage à la somme de l'eau et des produits chimiques introduits pour chaque opération, incluant les bains de rinçage. Au niveau de la station d'épuration, la quantité de produits chimiques consommée a été enregistrée et a pu être ramenée au m³ traité. Pour le tannage et le corroyage, l'effluent type reconstitué a été analysé afin d'obtenir les données nécessaires.

v. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés à chaque étape sont connus grâce aux recettes enregistrées.

IV.2. Collecte des données primaires et inventaires, données secondaires

Le tableau 11 présente une synthèse des résultats de l'inventaire.















Inventaire	Unités	Tannage		Corroyage		Opérations mécaniques Tanneries 2 & 4			
		Chrome Tannerie 4	Végétal Tannerie 2	Chrome Tannerie 2	Végétal Tannerie 2	Essoreuse retannage	Essoreuse tannage	Refendeuse	Dérayeuse
 Eau process	L/m ²	11,00	7,71	24,08	25,33	1,80	1,76	/	/
 Eau technique	L/m ²	1,10	0,77	2,41	2,53	/	/	/	/
 Produits chimiques	Kg/m ²	0,80	1,27	1,50	1,02	/	/	/	/
 Electrique Process	KWh/m ²	0,2804	0,1740	0,4270	0,4726	0,0720	0,0310	0,0157	0,1211
 Thermique Eau chaude	KWh/m ²	0,1840	0,0000	0,0987	0,1169	/	/	/	/
 Compresseur & autres	KWh/m ²	0,0294	0,0191	0,0441	0,0486	/	/	/	/
 Eclairage	KWh/m ²	0,0139	0,0173	0,0139	0,0139	/	/	0,0009	0,0086
 Station	KWh/m ²	0,2714	0,0162	0,1782	0,1896	/	/	/	/
 Chauffage	KWh/m ²	0,0714	0,0714	0,0487	0,0487	/	/	0,0106	0,0138
 Déchets solides WB	Kg/m ² sec	/	/	/	/	/	/	0,1032	/
 Déchets solides WW	Kg/m ² sec	/	/	/	/	/	/	/	0,2198
 Boues	Kg/m ² sec	0,0284	0,0786	0,0461	0,0490	/	/	/	/
 Effluents	L/m ²	11,80	8,98	25,58	26,35	/	/	/	/
 Charge résidus secs	g/m ²	804	1230	187	266	/	/	/	/

Tableau 11: Inventaire de la collecte des données primaires, tanneries 2&4

En ce qui concerne l'énergie (cf. figure 24), les résultats montrent que le tannage synthétique nécessite moins d'énergie de process que ce soit au niveau des équipements qu'au niveau du chauffage de l'eau puisque ce dernier se fait à température ambiante. Les consommations d'énergie process sont en revanche proches pour les deux corroyages. Le corroyage végétal nécessite un process un peu plus long et légèrement plus d'eau chaude pour la dispersion des tanins. Au niveau du traitement des effluents, la station sans chrome est également moins énergivore (tannage synthétique).

PARTIE 3 – ÉTUDES DE CAS – ACV COMPARATIVES DE TANNAGES

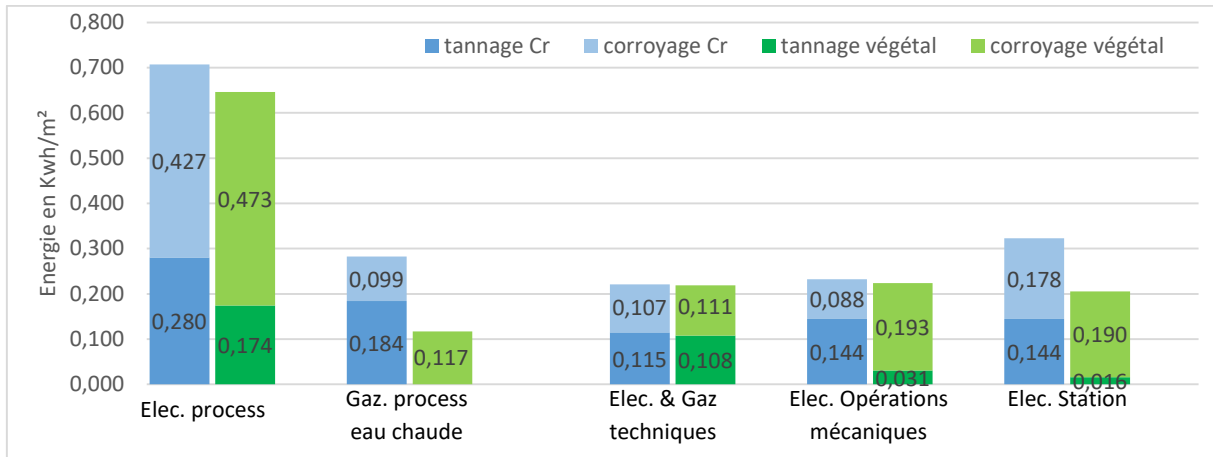


Figure 24 : Répartition des consommations d'énergies lors du tannage/corroyage, tanneries 2&4

Concernant les consommations d'eau (cf. figure 25), les deux tannages sont assez proches. Le tannage synthétique nécessite moins d'eau que le tannage au chrome, mais le retannage végétal a besoin de plus d'eau pour disperser les tanins. Toutefois grâce à la mise en place des recyclages des bains, l'écart entre corroyage chrome et corroyage végétal est réduit. La quantité de produits chimiques mise en jeu est là aussi assez proche même si la nature diffère. A noter que par rapport aux essais en laboratoire de tannage/retannage chrome, ce corroyage industriel met en jeu davantage de produits.

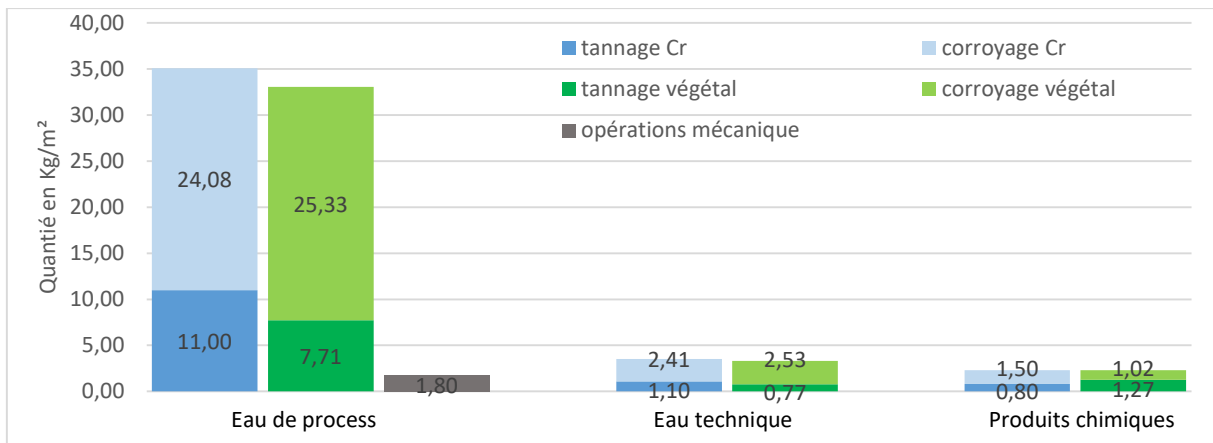


Figure 25 : Répartition des consommations d'eau et produits chimiques lors du tannage/corroyage, tanneries 2&4

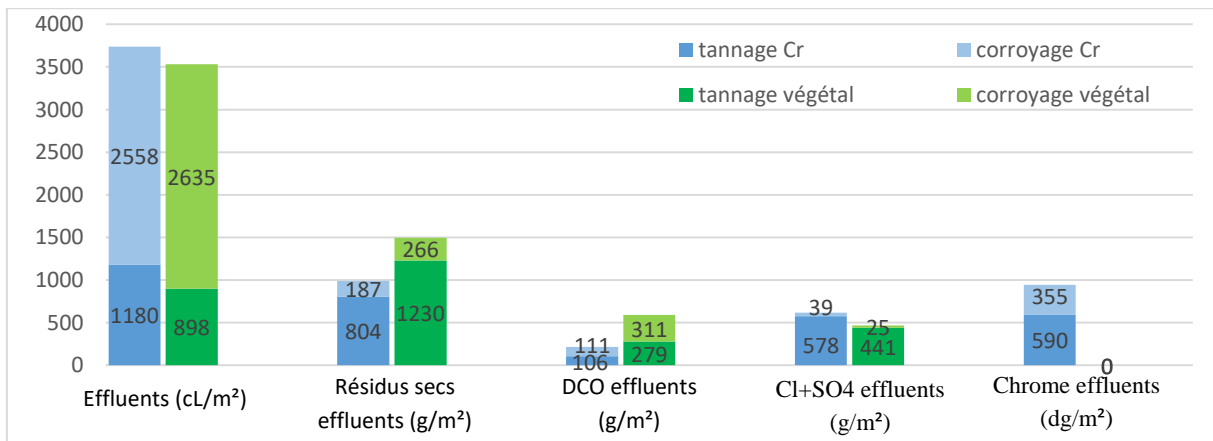


Figure 26 : Volumes et compositions des effluents (avant traitement) en fonction des tannages/corroyages, tanneries 2&4

Finally, for the analysis of effluents (cf. figure 26), the two tanneries have a pickling phase with the presence of salt which is also found in the dry residues. To salt, organic matters are added, logically much more present in the vegetable tanning/leather tanning than in the chrome process as indicated by the DCO (Chemical Oxygen Demand) value.

The secondary data used for the study are the same as those used for the laboratory study with the exception of electricity on the site outside France where the country mix data has been applied. Whenever possible, the data for chemical products are those coming directly from the producers as seen in paragraph II.5. Concerning vegetable tannins, the chestnut data has been used associated with the transport according to the origin of the tannin. In this case, the tannins concerned by the study have a local production mode, the reliability of the data used can therefore be considered as correct.

IV.3. Analyse d'impacts : résultats de l'ACV

The structure of the processes follows the same as that used for the laboratory (c.f. II.4.1)

IV.3.1 Détermination des impacts les plus importants

For coherence with the previous studies, the EF 3.1 method is also applied here. Figure 27 illustrates the most important impacts for our processes.

Climate change and the use of fossil resources dominate the global impacts, linked mainly to energy consumption and fossil-based raw materials. Concerning human toxicity (cancer) and the use of mineral resources, the chrome process stands out clearly because of the presence of metallic chromium.

Low water ecotoxicity is in 5th position of the most important impacts, essentially linked to the effluent charges even after double treatment.

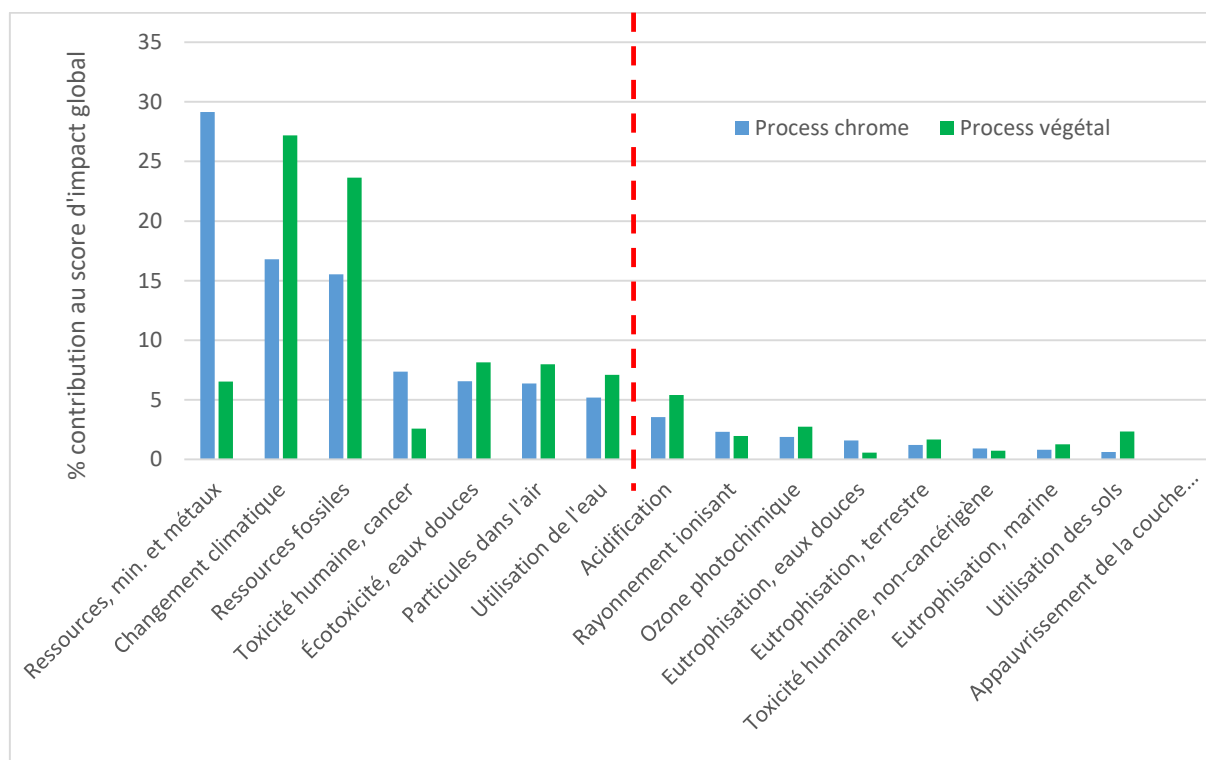


Figure 27 : Pondération des impacts pour les 2 processus de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini, tanneries 2&4

IV.3.2 Comparaison globale des différents tannages/corroyages

Pour chaque procédé, les principaux impacts sont d'abord listés en valeur réelle (tableau 12), puis convertis en score pondéré EF 3.1 pour comparaison (figure 28).

Le procédé végétal présente des impacts plus élevés sur plusieurs indicateurs, notamment le changement climatique, les particules en suspension, les ressources fossiles, l'écotoxicité des eaux douces et l'utilisation de l'eau. Le chrome obtient des résultats plus faibles sur ces postes, mais reste dominant en toxicité humaine et sur l'usage des ressources minérales et métalliques. Ces résultats confirment les tendances observées en laboratoire. On remarque également que globalement les deux tannages ont des impacts similaires mais que le corroyage végétal est plus impactant que le corroyage au chrome.

Impacts	Unité	chrome			Végétal		
		Total	tannage	corroyage	Total	tannage	corroyage
Ressources fossiles	MJ	81,30	38,32	42,99	143,57	68,06	75,52
Ressources, min. et métaux	kg Sb eq	1,65E-04	1,46E-04	1,83E-05	4,31E-05	3,97E-05	3,40E-06
Changement climatique	kg CO2 eq	4,04	1,71	2,33	7,58	2,94	4,63
Utilisation de l'eau	m3 depriv.	4,69	2,58	2,11	7,65	3,57	4,09
Écotoxicité, eaux douces	CTUe	103,91	79,49	24,41	148,73	126,45	22,28
Toxicité humaine, cancer	CTUh	3,99E-08	3,43E-08	5,66E-09	1,63E-08	1,42E-08	2,12E-09
Particules dans l'air	disease inc.	2,84E-07	1,25E-07	1,59E-07	4,14E-07	2,06E-07	2,08E-07

Tableau 12 : Résultats des principaux impacts pour 1 m² de cuir fini selon les différents tannages/corroyages, tanneries 2&4

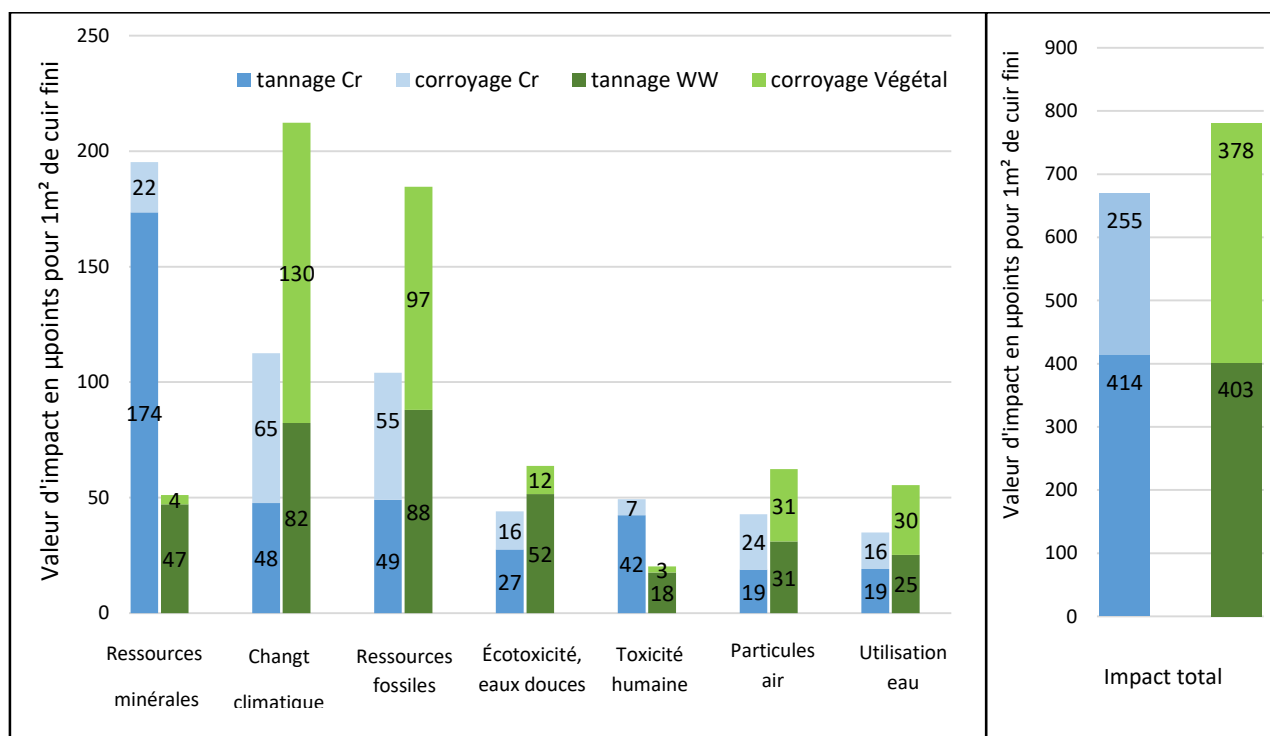


Figure 28 : Impact en µpoints pour 1 m² de cuir fini pour les 2 tannages/corroyages, tanneries 2&4

IV.3.3 Déterminations des étapes les plus impactantes

Comme observé lors des études précédentes, l'analyse par sous-processus confirme que le processus « bain » reste le principal contributeur aux impacts environnementaux, devant le traitement des effluents et l'énergie de process. (c.f. figure 29). Concernant l'énergie de process, le process végétal est légèrement moins impactant car le (pré)tannage se fait à froid. Concernant les effluents, c'est avant tout le rejet de chlorures provenant des sels, non captés par les stations, qui entraîne un impact non négligeable, notamment sur l'écotoxicité des eaux douces.

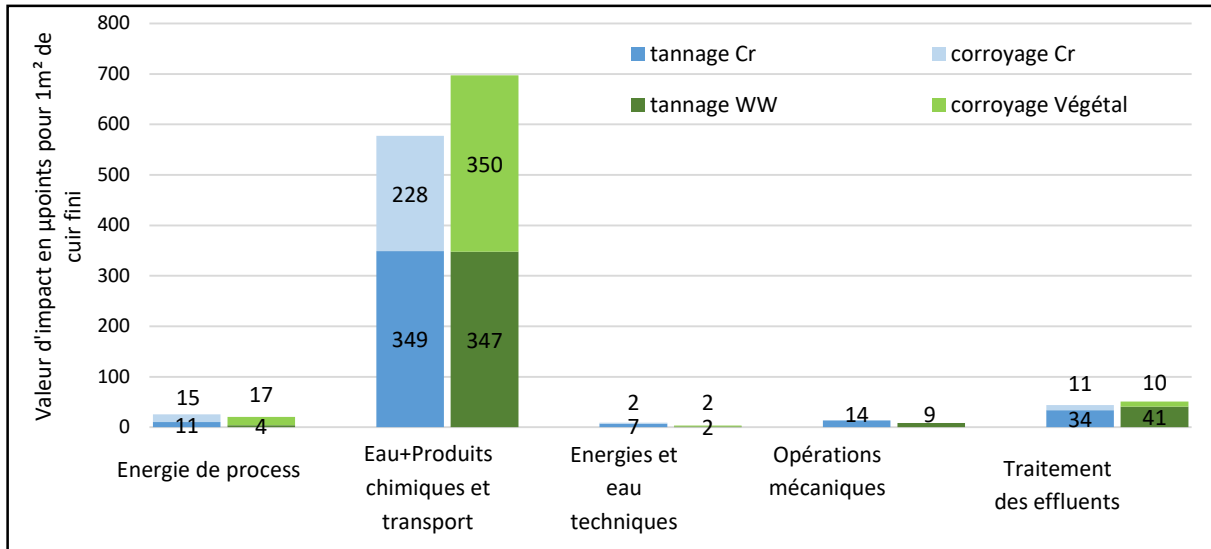


Figure 29 : Décomposition de l'Impact global en µpoints pour 1 m² de cuir fini selon les tannages/corroyages, tanneries 2&4

IV.3.4 Détermination des contributeurs les plus importants

La décomposition des impacts par bain de tannage/corroyage est présentée en figure 30.

Concernant le processus au chrome, le sulfate de chrome représente à lui seul plus de 49 % de l'impact du bain et plus de 42 % de l'impact total du processus.

Concernant le processus végétal, ce sont les tanins végétaux utilisés en retannage qui sont les plus impactants (38 % du bain et 34 % du process global), suivis du tanin synthétique utilisé en (pré)tannage (33 % du bain et 30 % du processus global).

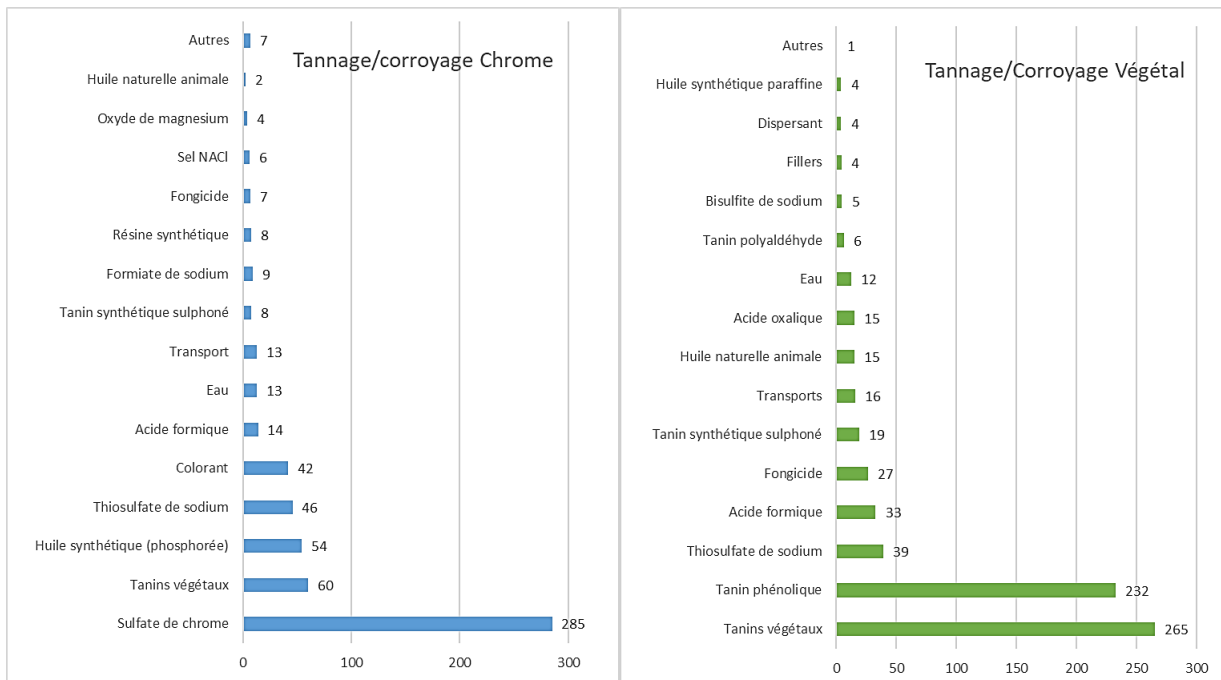


Figure 30 : Décomposition de l'Impact du bain en µpoints pour 1 m² de cuir fini selon les tannages/corroyages, tanneries 2&4

IV.4. Interprétation & Conclusion

Pour les deux process, chrome et végétal, les principaux contributeurs, en situation industrielle, à l'impact global, sont les produits chimiques utilisés puis le traitement des effluents et l'énergie de process. De ce fait, c'est le tannage végétal qui obtient les moins bons résultats globaux, avec une quantité importante de produits chimiques mise en œuvre, notamment les tanins synthétiques puis végétaux. Le tannage au chrome obtient de meilleurs résultats globaux. Dans ce cas, c'est le sulfate de chrome qui avec seulement 7,5 % de produit mis en jeu est responsable d'environ 42 % des impacts globaux du procédé.

Toutefois le tannage végétal permet de fortement diminuer l'impact sur la toxicité humaine et les ressources minérales. En revanche, si on se concentre uniquement sur l'empreinte carbone, l'emploi du végétal augmente de manière importante l'impact du cuir (4,04 eqCO²/m² pour le cuir au chrome contre 7,58 pour le végétal). Cette analyse démontre encore l'importance de considérer le procédé tannage/corroyage dans son ensemble.

***V. ACV des tannages en milieu industriel Tannerie 3:
Comparaison triazine/chrome sur crocodiliens***

Pour des raisons de confidentialité liées aux données ou partenaires concernés, le contenu de ce chapitre n'est pas publié.

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

Conclusion

L'analyse des différents procédés de tannage en laboratoire et en milieu industriel a permis d'identifier les principaux facteurs d'impact environnemental et de comparer les résultats selon les conditions de mise en œuvre.

Les résultats en laboratoire ont mis en évidence l'importance des produits chimiques dans l'impact global des procédés, ce qui est cohérent avec les travaux récents de Pasquale et al. (7), qui soulignent que la charge chimique constitue aujourd'hui le principal levier d'impact environnemental dans la production de cuir.

Cette analyse a également révélé des incertitudes quant à la fiabilité des données secondaires, notamment pour les tannages alternatifs au chrome. Ce constat rejoint les observations de Daddi et al. (8), qui mettent en évidence les difficultés rencontrées par les industriels pour disposer de bases de données adaptées aux procédés spécifiques de tannage. En conséquence, une recherche de données primaires a été menée afin d'affiner les calculs d'impact. Ces données ont été intégrées aux études industrielles pour les produits chimiques spécifiques tels que la triazine, et les différents types de tanins synthétiques. Toutefois, certaines limites persistent, notamment pour les tanins végétaux, où une seule référence est disponible (tanin de châtaignier). Par ailleurs, certaines huiles synthétiques très spécifiques rencontrées tardivement dans l'étude n'ont pas d'équivalence fiable dans les bases de données et peuvent avoir un impact non négligeable, ce qui constitue, comme l'ont déjà signalé Pasquale et al. (7) un point de vigilance lors d'une ACV cuir.

Dans un cadre industriel, l'analyse a confirmé que les principaux contributeurs à l'impact environnemental sont les produits chimiques, suivis de l'énergie de process et du traitement des effluents.

Le tannage au chrome, bien que critiqué pour son utilisation du sulfate de chrome, se distingue par un impact global relativement maîtrisé en raison de formulations efficaces et une consommation chimique modérée. Cette tendance est en accord avec les résultats de Bacardit et al. (9), qui constatent également que le tannage au chrome présente une empreinte carbone relativement basse tout en maintenant une efficacité de procédé élevée. Cependant, son empreinte sur la toxicité humaine et les ressources minérales reste élevée, comme confirmé par Laurenti et al. (10) ainsi que par Pasquale et al. (7), qui ont montré que, malgré une empreinte carbone plus faible pour le cuir tanné au chrome, cette technologie présente des impacts beaucoup plus élevés en matière de toxicité humaine par rapport aux procédés sans chrome.

Le tannage à la triazine, plus énergivore et nécessitant davantage de tanins en corroyage, affiche une empreinte environnementale plus élevée en termes de changement climatique et d'utilisation des ressources fossiles. Shi et al. (11) ont mis en évidence un phénomène similaire dans leur évaluation d'un autre procédé wet-white, avec un impact carbone supérieur au tannage au chrome en raison des besoins énergétiques accrus et de la chimie de substitution. Cependant, le procédé triazine présente un avantage notable sur les aspects de toxicité humaine et d'épuisement des ressources minérales, tendance également relevée par Bacardit et al. (9) sur d'autres procédés sans chrome.

Le tannage végétal, souvent perçu comme plus écologique, montre des résultats plus contrastés. Daddi et al. (8) ont déjà souligné que, malgré ses avantages sur certains critères environnementaux comme la toxicité, le tannage végétal présente une empreinte carbone plus élevée que le chrome, principalement en raison de l'importance des quantités de tanins nécessaires et de la complexité du process.

L'étude sur les peaux de crocodiliens a mis en évidence un facteur déterminant : l'influence du corroyage sur l'impact global du cuir. Contrairement aux autres études, la complexité et la richesse des formulations de corroyage modifient ici la hiérarchie des résultats. Toutefois, cette observation souligne une conclusion générale valable pour tous les procédés étudiés : l'ACV ne doit pas se limiter au seul tannage, mais doit intégrer l'ensemble du process, en tenant compte de toutes les substances chimiques utilisées. Cela a un impact direct sur les résultats finaux, et cette approche systémique, également promue par Bacardit et al. (9) et Laurenti et al. (10) s'avère essentielle pour l'optimisation environnementale des cuirs.

Ces premiers résultats permettent de mieux comprendre les différences d'impact entre les procédés et mettent en évidence les leviers d'amélioration potentiels. Cependant, pour affiner ces conclusions, il est essentiel de compléter cette analyse par une étude de sensibilité qui fera l'objet de la Partie IV. Mahdi et al. (12) soulignent d'ailleurs que l'absence d'analyses complémentaires, telles que des études de sensibilité, limite la robustesse des comparaisons environnementales entre les procédés de tannage. En confrontant les résultats des différentes analyses et en tenant compte des variabilités possibles, cette étude permettra d'apporter un regard plus global sur les performances environnementales des différents tannages. Elle aboutira également à des recommandations concrètes pour orienter les choix industriels vers des pratiques plus durables et adaptées aux enjeux environnementaux actuels.

Bibliographie

1. CE. Leather Pilot Technical Secretariat, Product Environmental Footprint Category Rules. 2018 valid until /12/2020.
2. ASSOMAC Association [Internet]. Tanning machinery. [cité 22 févr 2024]. Disponible sur: <https://assomac.it/en/technological-guide/tanning-machinery/>
3. Damiani, M, Ferrara, N, Ardente F. JRC- Understanding Product Environmental Footprint and Organisation Environmental Footprint methods. 2022.
4. Andreasi Bassi S, Biganzoli F, Ferrara N, Amadei A, Valente A, Sala S, Ardente F. JRC - Updated characterisation and normalisation factors for the Environmental Footprint 3.1 method. 2023.
5. Bauce Tri.ma Srl. Sammying machines consumption, Bluestar H5 1S 3000 & Bluestar H5 1S E-POWER 3000 models. 2024.
6. LWG. The LWG Leather Manufacturer Audit Standard, Issue 7.2.2. 2022 juill.
7. Pasquale R, Pellegrini T, Serafini F. The future of leather production based on chemicals evaluation in conjunction with modern tools for higher performing processes and lower environmental impact. JALCA. 2024;CXIX(9).
8. Daddi T, Nucci B, Iraldo F, Testa F. Enhancing the adoption of life cycle assessment by small and medium enterprises grouped in an industrial cluster: a case study of the tanning cluster in Tuscany. Journal of Industrial Ecology. 2016;20(5):1199-1211.
9. Bacardit A, Combalia F, Font J, Baquero G. Comparison of the sustainability of the vegetable, wet-white and chromium tanning processes through the life cycle analysis. JALCA. 2020;115(3).
10. Laurenti R, Redwood M, Puig R, Frostell B. Measuring the environmental footprint of leather processing technologies. Journal of Industrial Ecology. 2016;21:1180-1187.
11. Shi J, Puig R, Sang J, Lin W. A comprehensive evaluation of physical and environmental performances for wet-white leather manufacture. Journal of Cleaner Production. 2016;139.
12. Mahdi S, Messaoud-Bouregghda MZ, Aksas H. Comparative study of environmental impact of 3 leather process production by LCA. Indian Journal of Chemical Technology. 2021;28.
13. IULTCS. Typical Performance for Tannery Waste Water Treatment. 2018. Report No.: IUE 5.

Table des figures

Figure 1 : Limites du système

Figure 2 : Schéma des équipements, et des flux d'énergie, d'eau et de déchets du système
(Illustrations équipements (2))

Figure 3 : Impacts selon la méthode EF3.1 (3)

Figure 4 : Structure des évaluations d'impact selon la méthode EF3.1 (4)

Figure 5 : Equation du calcul de l'énergie pour l'eau chaude au laboratoire

Figure 6 : Répartition des consommations d'énergies lors du tannage/corroyage au laboratoire

Figure 7 : Répartition des consommations d'eau et produits chimiques lors du tannage/corroyage au laboratoire

Figure 8 : Volumes et compositions des effluents (avant traitement) en fonction des tannages/corroyages au laboratoire

Figure 9 : Organigramme représentant la structure des processus

Figure 10 : Pondération des impacts pour les 3 process de tannage/corroyage au laboratoire pour 1 m² de cuir fini

Figure 11 : Impact en μ points pour 1 m² de cuir fini pour les 3 tannages/corroyages au laboratoire

Figure 12 : Décomposition de l'Impact global en μ points pour 1 m² de cuir fini selon les tannages/corroyages au laboratoire

Figure 13 : Décomposition de l'Impact du bain en μ points pour 1 m² de cuir fini selon les tannages/corroyages au laboratoire

Figure 14 : Calcul des impacts en μ points pour 1 kg des principaux tanins aux extraits secs habituellement commercialisés (données issues de la base de données EF3.1/PEFCR cuir pour les proxys et de la collecte auprès des fournisseurs de produits chimiques pour les données primaires)

Figure 15 : Calcul des principaux impacts des tannages/corroyages pour 1 m² de cuir fini au laboratoire

Figure 16 : Equation du calcul de l'énergie pour l'eau chaude, tannerie 1.

Figure 17 : Répartition des consommations d'énergies lors du tannage/corroyage, tannerie 1

Figure 18 : Répartition des consommations d'eau et produits chimiques lors du tannage/corroyage, tannerie 1

Figure 19 : Volumes et compositions des effluents (avant traitement) en fonction des tannages/corroyages, tannerie 1

Figure 20 : Pondération des impacts pour les 2 process de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini, tannerie 1

Figure 21 : Impact en μ points pour 1 m² de cuir fini pour les 2 tannages/corroyages, tannerie 1

Figure 22 : Décomposition de l'Impact global en μ points pour 1 m² de cuir fini selon les tannages/corroyages, tannerie 1

Figure 23 : Décomposition de l'Impact du bain en μ points pour 1 m² de cuir fini selon les tannages/corroyages, tannerie 1

Figure 24 : Répartition des consommations d'énergies lors du tannage/corroyage, tanneries 2&4

Figure 25 : Répartition des consommations d'eau et produits chimiques lors du tannage/corroyage, tanneries 2&4

Figure 26: Volumes et compositions des effluents (avant traitement) en fonction des tannages/corroyages, tanneries 2&4

Figure 27 : Pondération des impacts pour les 2 process de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini, tanneries 2&4

Figure 28 : Impact en μ points pour 1 m² de cuir fini pour les 2 tannages/corroyages, tanneries 2&4

Figure 29 : Décomposition de l'Impact global en μ points pour 1 m² de cuir fini selon les tannages/corroyages, tanneries 2&4

Figure 30 : Décomposition de l'Impact du bain en μ points pour 1 m² de cuir fini selon les tannages/corroyages, tanneries 2&4

Figure 31 : Répartition des consommations d'énergies lors du tannage et corroyage, tannerie 3

Figure 32 : Répartition des consommations d'eau et produits chimiques lors du tannage/corroyage, tannerie 3

Figure 33 : Volumes et compositions des effluents (avant traitement) en fonction des tannages/corroyages, tannerie 3

Figure 34 : Pondération des impacts pour les 2 process de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini, tannerie 3

Figure 35 : Impact en μ points pour 1 m² de cuir fini pour les 2 tannages/corroyages, tannerie 3

Figure 36 : Décomposition de l'Impact global en μ points pour 1 m² de cuir fini selon les tannages/corroyages, tannerie 3

Figure 37 : Décomposition de l'Impact du bain en μ points pour 1 m² de cuir fini selon les tannages/corroyages, tannerie 3

Figure 38 : Impact des différentes huiles et leur % dans les procédés chrome/triazine.

Table des tableaux

Tableau 1 : Détail des partenaires industriels

Tableau 2 : Représentation synthétique des recettes utilisées pour la fabrication des cuirs laboratoire

Tableau 3 : Inventaire de la collecte des données primaires au laboratoire

Tableau 4 : Données caractéristiques moyennes des peaux laboratoire

Tableau 5 : Données secondaires utilisées pour les produits chimiques et fiabilité

Tableau 6 : Résultats des principaux impacts pour 1 m² de cuir fini selon les différents tannages/corroyages au laboratoire

Tableau 7 : Représentation synthétique des recettes utilisées pour la fabrication des cuirs, tannerie 1

Tableau 8 : Inventaire de la collecte des données primaires, tannerie 1

Tableau 9 : Résultats des principaux impacts pour 1 m² de cuir fini selon les différents tannages/corroyages, tannerie 1

Tableau 10: Représentation synthétique des recettes utilisées pour les cuirs tanneries 2&4

Tableau 11: Inventaire de la collecte des données primaires, tanneries 2&4

Tableau 12 : Résultats des principaux impacts pour 1 m² de cuir fini selon les différents tannages/corroyages, tanneries 2&4

Tableau 13 : Représentation synthétique des recettes utilisées pour la fabrication des cuirs tannerie 3

Tableau 14 : Inventaire de la collecte des données primaires, tannerie 3

Tableau 15 : Résultats des principaux impacts pour 1 m² de cuir fini selon les différents tannages/corroyages, tannerie 3

ANNEXE I : Modélisation des effluents et calcul de leurs impacts vers l'eau et le sol

Pour chaque recette de tannage, un effluent type a été reconstitué. C'est-à-dire que du bain a été prélevé avant chaque vidange et que l'effluent globale a pu être reconstitué en respectant les proportions de chaque bain. La même opération a été faite pour les recettes de corroyages.

L'effluent a ensuite été analysé de manière à identifier en mg/L les principaux polluants de tannerie :

- MS, Matières en suspension (NF EN 872)
- DCO, Demande Chimique en Oxygène (ISO 15705:2002)
- DBO5, Demande Biochimique en Oxygène à 5 jours (EN ISO 5815-1)
- N, Azote Kjeldhal (NTK) (NF EN 25663)
- Chlorures (Cl) et Sulfates (SO₄) (NF EN ISO 10304-1)
- Résidus secs
- Chrome (Cr) (NF EN ISO 11885)

Ces quantités ont été ramenées à la quantité au m² de cuir fini : si 1mg était présent dans 1 L d'effluent et que 10L d'effluents sont générés pour produire 1 m², la valeur retenue sera de 10mg/m².

Ces mesures sont des valeurs avant station de traitement. L'effluent étant traité avant d'être rejeté, un coefficient a été appliqué en se basant sur l'efficacité connue d'une station d'épuration sur les polluants (13) :

Polluant	Efficacité de la station % de réduction
MS	98
DCO	95
DBO5	95
N	80
Cl	0
SO₄	0
Cr	99

La valeur obtenue après traitement est celle qui sera saisie dans les polluants générés vers l'eau lors de l'inventaire. La différence entre la valeur entrant et la valeur après traitement sera saisie dans les polluants générés vers le sol si les boues de station sont enfouies et non recyclées.

The background image shows a hand holding a mound of dark, rich soil. Overlaid on this is a large, stylized leather pattern, possibly a saddle flap, with a solid black outline and a dashed line indicating stitching. A white circular area is centered over the text.

**PARTIE 4 :
ANALYSE DE
ROBUSTESSE ET
RECOMMANDATIONS
POUR L'ACV DU
CUIR**

Introduction

Dans cette quatrième partie, nous allons réaliser une analyse de sensibilité globale, visant à synthétiser et à discuter les résultats obtenus lors des études précédentes, tout en examinant les incertitudes et les écarts potentiels qui peuvent influencer l'impact environnemental des procédés de tannage. Contrairement aux comparaisons bilatérales réalisées précédemment, cette étude de sensibilité prend en compte l'ensemble des variables identifiées tout au long des analyses, permettant une approche systémique et plus complète.

L'analyse s'articulera autour de plusieurs axes. Tout d'abord, une étude des incertitudes sera menée, suivie d'une comparaison des écarts observés entre les résultats des différentes tanneries, en tenant compte des spécificités propres à chaque site de production. Parallèlement, nous analyserons les différences entre les données obtenues en laboratoire et celles issues du milieu industriel, en opposant les conditions contrôlées mais à petite échelle des essais en laboratoire aux variations inhérentes à la production à grande échelle. Cet aspect est essentiel pour mieux appréhender les écarts potentiels entre des conditions expérimentales optimisées et la réalité du terrain. Enfin, nous examinerons l'influence des types d'animaux traités (bovin, crocodilien) sur les résultats des ACV, afin de comprendre comment leurs caractéristiques biologiques impactent l'analyse environnementale.

Enfin, nous discuterons des écarts entre les différents types de tannages étudiés, en comparant leurs impacts respectifs et en cherchant à identifier les éléments permettant d'optimiser chaque procédé en fonction des objectifs environnementaux spécifiques. L'objectif est de dégager des recommandations pratiques sur la base de l'ensemble des résultats, pour orienter les choix de procédés dans une démarche de réduction de l'impact environnemental à l'échelle industrielle.

Cette analyse globale et approfondie permettra de mieux comprendre les dynamiques sous-jacentes à chaque choix technologique et d'apporter des recommandations claires pour une optimisation durable des procédés de tannage dans l'industrie du cuir.

I. *Analyse d'incertitudes*

I.1. Objectifs

Une ACV repose sur de nombreuses données (consommations énergétiques, émissions, impacts environnementaux...), qui proviennent de bases de données, de mesures ou de modélisations. Ces sources introduisent forcément des incertitudes. Dans une ACV, chaque donnée d'inventaire repose sur d'autres données, qui elles-mêmes en reposent sur d'autres, formant une cascade d'incertitudes imbriquées. Par exemple, la consommation d'électricité d'un procédé : Cette donnée est issue d'une base de données, comme Ecoinvent. Or, l'impact de cette électricité dépend du mix énergétique, qui varie selon les sources d'énergie utilisées (charbon, nucléaire, hydraulique...). Chacune de ces sources a ses propres incertitudes (ex. rendement des centrales, émissions liées à l'extraction du charbon, efficacité des réseaux...), ces incertitudes s'accumulent et se propagent dans toute l'ACV. L'incertitude totale devient donc impossible à estimer analytiquement : une approche déterministe donnerait un seul résultat, sans tenir compte de la variabilité des données.

Ainsi l'analyse d'incertitudes est cruciale en ACV pour permettre d'évaluer la robustesse des conclusions. Dans notre cas où l'on compare plusieurs scénarios de tannage, une analyse d'incertitudes permet de savoir si les différences observées sont significatives ou si elles relèvent de la variabilité des données d'entrée. Les résultats d'ACV de cette étude ont pour but de guider des décisions stratégiques industrielles. Une décision basée sur un résultat incertain peut conduire à des choix sous-optimaux ou à des investissements risqués. L'analyse d'incertitudes permet de quantifier le degré de confiance dans les résultats et de limiter ce risque.

Enfin, bien que l'analyse des incertitudes est un élément facultatif dans l'analyse de la qualité des données selon la norme ISO 14044, § 4.4.4.2, elle "Devrait être effectuée pour des études destinées à être utilisées dans les déclarations comparatives, destinées à être divulguées au public." (§ 4.4.5). Ainsi elle garantit la transparence et la crédibilité des études ACV (1).

La méthode employée pour l'analyse d'incertitudes est la méthode de Monte Carlo, dont les principes et modalités de mise en œuvre sont détaillés en annexe I.

I.2. Définition des incertitudes

Il est essentiel de distinguer :

- Les données de premier-plan (dites « foreground ») qui sont les données que l'on choisit directement dans la modélisation. Elles représentent les processus spécifiques que l'utilisateur décide d'inclure et de paramétrer dans son analyse.
- Les données d'arrière-plan (dites « background ») qui sont les données associées automatiquement en fonction des bases de données utilisées (Ecoinvent, etc.). Elles incluent les matières premières, l'énergie, les transports et tout ce qui est nécessaire pour produire la donnée de premier-plan.

I.2.1 Données de premier plan (2)

Chaque donnée sélectionnée dans la modélisation doit être associée à une incertitude, ce qui implique le choix d'une distribution statistique et la définition d'un pedigree permettant de calculer l'écart type.

i. Choix de la distribution statistique

Différentes distributions statistiques peuvent être utilisées pour représenter l'incertitude d'une donnée : normale, lognormale, triangulaire ou uniforme (c.f. tableau 1).

Cependant, la distribution lognormale est généralement privilégiée en ACV (2). Cette distribution est particulièrement adaptée aux données environnementales, car elle ne permet pas de valeurs négatives et reflète mieux la variabilité des données obtenues à partir de mesures et d'estimations industrielles. De plus, les impacts environnementaux ont souvent une distribution asymétrique, où les valeurs élevées sont moins probables mais possibles, tandis que la majorité des valeurs se situent autour d'une moyenne plus faible.

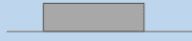



Distribution	Données nécessaires	Représentation graphique
« Uniforme »	Valeurs min & max	
« Triangulaire »	Valeurs min & max	
« Normale »	Ecart type (2σ pour intervalle de confiance 95 %)	
« Log normale »	Ecart type (σ^2 pour intervalle de confiance 95 %)	

Tableau 1 : Représentation des différentes distributions statistiques disponibles dans le logiciel Simapro

ii. Définition du pedigree et calcul de l'écart type

La méthode du pedigree est utilisée par le logiciel Simapro et s'inspire des travaux de Weidema & Wesnaes (3). Le pedigree est une approche permettant d'attribuer un degré d'incertitude aux données utilisées dans l'ACV. Il repose sur cinq critères : fiabilité des données, intégralité, corrélation temporelle, corrélation géographique et corrélation technologique. Chaque critère est évalué par un score qualité de 1 à 5, où une valeur de 1 indique une forte précision et une valeur de 5 une grande incertitude (c.f. tableau 2). C'est également de cette méthode que s'inspire le PEFCR cuir pour établir la fiabilité des proxys (cf. Partie 3, II.3).

Une fois le pedigree défini, le facteur d'incertitude U est associé. Celui-ci est déterminé à partir des paramètres prédéfinis dans les bases de données ACV, qui pondèrent l'impact de chaque critère d'incertitude sur la variabilité des résultats (c.f. tableau 2). La formule suivante permet d'estimer l'écart-type géométrique avec un intervalle de confiance de 95 %, en utilisant une transformation logarithmique des scores d'incertitude :

$$\sigma_{\{g95\}}^2 = \exp \sqrt{\{ (\ln U_1)^2 + (\ln U_2)^2 + (\ln U_3)^2 + (\ln U_4)^2 + (\ln U_5)^2 + (\ln U_6)^2 + (\ln U_b)^2 \}}$$

Avec U_1 à U_5 les facteurs d'incertitudes liés aux critères et U_b le facteur d'incertitude basique lié au type de donnée (énergie, transport, consommation ressources...) prédéfini dans le code Simapro.

PARTIE 4 – ANALYSE DE ROBUSTESSE ET RECOMMANDATIONS POUR L'ACV DU CUIR

Critère	Description	Score qualité	Facteur d'incertitude U
Fiabilité	Données vérifiées basées sur des mesures	1	U ₁ = 1,00
	Données vérifiées partiellement basées sur des hypothèses ou données non vérifiées basées sur des mesures	2	U ₁ = 1,05
	Données non vérifiées partiellement basées sur des estimations certifiées	3	U ₁ = 1,10
	Estimation certifiée (par ex. par un expert industriel)	4	U ₁ = 1,20
	Estimation non certifiée	5	U ₁ = 1,50
Intégralité / Exhaustivité	Données représentatives provenant de l'ensemble des sites pertinents pour le marché considéré et sur une période adéquate	1	U ₂ = 1,00
	Données représentatives provenant de >50 % des sites pertinents pour le marché considéré et sur une période adéquate	2	U ₂ = 1,02
	Données représentatives provenant de certains sites seulement (<<50 %) pertinents pour le marché considéré ou >50 % des sites mais sur des périodes plus courtes	3	U ₂ = 1,05
	Données représentatives provenant d'un seul site pertinent pour le marché considéré ou de certains sites mais sur des périodes plus courtes	4	U ₂ = 1,10
	Représentativité inconnues ou données provenant d'un faible nombre de sites et depuis des périodes plus courtes	5	U ₂ = 1,20
Corrélation temporelle	Moins de 3 années d'écart par rapport à notre année de référence	1	U ₃ = 1,00
	Moins de 6 années d'écart par rapport à notre année de référence	2	U ₃ = 1,03
	Moins de 10 années d'écart par rapport à notre année de référence	3	U ₃ = 1,10
	Moins de 15 années d'écart par rapport à notre année de référence	4	U ₃ = 1,20
	Age des données inconnu ou plus de 15 années d'écart par rapport à notre année de référence	5	U ₃ = 1,50
Corrélation géographique	Données issues de la zone étudiée	1	U ₄ = 1,00
	Données moyennes relatives à une zone plus étendue dans laquelle se trouve la zone étudiée	2	U ₄ = 1,01
	Données issues d'une zone avec des conditions de production similaires	3	U ₄ = 1,02
	Données issues d'une zone avec des conditions de production légèrement similaires	4	/
	Données issues d'une zone inconnue ou radicalement différente	5	U ₄ = 1,10
Corrélation technologique	Données issues d'entreprises, de processus et de matériaux à l'étude	1	U ₅ = 1,00
	Données issues de processus et de matériaux à l'étude (c'est à dire technologie identique) mais provenant de différentes entreprises	2	/
	Données issues de processus et de matériaux à l'étude mais de technologie différente	3	U ₅ = 1,20
	Données portant sur des processus ou matériaux apparentés	4	U ₅ = 1,50
	Données portant sur des processus apparentés à l'échelle expérimentale ou de technologie différente	5	U ₅ = 2,00

Tableau 2 : Description des critères et de leurs échelles associées dans le logiciel Simapro

I.2.2 Données d'arrière-plan

Lors de la réalisation des ACV, la base de données utilisée a un impact majeur sur la disponibilité des incertitudes. Initialement, la base EF3.1 a été choisie pour cette étude car elle est la plus pertinente en raison de l'intégration de données spécifiques au monde de la tannerie. Cependant, cette base ne fournissait pas d'informations sur l'incertitude des données d'arrière-plan, ce qui a conduit à une proportion extrêmement faible de valeurs contenant des incertitudes (moins de 0,005 %). Or, une telle absence d'incertitude rend l'analyse d'incertitudes impossible et compromet la fiabilité des résultats obtenus. Afin de pallier ce problème, chaque fois que cela était possible, les données ont été converties vers la base Ecoinvent cut-off U. Cette version d'Ecoinvent intègre des incertitudes pour une grande partie des données d'arrière-plan, permettant ainsi d'obtenir plus de 65 % de valeurs avec une incertitude définie. Cependant, certaines données spécifiques à la tannerie n'étant pas disponibles dans Ecoinvent cut-off U, elles n'ont pas été remplacées. Elles ont simplement été renseignées en incertitudes, comme toutes les données de premier plan, afin de garantir une cohérence dans l'évaluation globale de l'incertitude.

I.3. Résultats de l'analyse d'incertitude

Afin d'affiner l'analyse des incertitudes et d'en améliorer la pertinence, ce calcul n'a été appliqué qu'à une partie des résultats d'ACV, conformément aux conclusions établies en partie 3. Il a en effet été montré que le sous-processus « bain », incluant l'eau et les produits chimiques du tannage et du corroyage, constituait le principal facteur d'impact dans l'ensemble des ACV étudiées. Par conséquent, l'évaluation des incertitudes a été spécifiquement réalisée sur ce sous-processus, avec une priorité accordée aux ACV menées en laboratoire. De même les différentes ACV avaient mis en évidence les facteurs d'impacts principaux, c'est donc sur ceux-ci que seront centrés l'analyse d'incertitudes. Il conviendra par la suite d'examiner si les conclusions obtenues peuvent être généralisées à l'ensemble des ACV présentées dans ce travail.

I.3.1 Choix du nombre de simulations

Comme vu précédemment, la méthode de Monte Carlo est une approche statistique utilisée pour évaluer l'incertitude dans des modèles complexes en réalisant un grand nombre de simulations aléatoires. Un aspect fondamental de cette méthode est la détermination du nombre de simulations à effectuer. Un nombre insuffisant peut engendrer des résultats instables et peu représentatifs de la distribution réelle, tandis qu'un nombre excessif alourdit les calculs sans gain significatif en précision.

Afin d'évaluer si le nombre de simulations est adéquat, plusieurs critères doivent être pris en compte :

- Stabilisation de la moyenne et de la médiane : Une convergence de ces valeurs indique que l'approximation de la distribution devient fiable.
 - Évolution de l'écart-type et du coefficient de variation (CV) : Leur stabilité est un bon indicateur de la dispersion des résultats. Un CV supérieur à 30 % traduit une variabilité élevée et des résultats peu stables, tandis qu'un CV inférieur à 10 % indique une bonne stabilité de la moyenne estimée. Un CV inférieur à 5 % est considéré comme excellent (4).
- Réduction de l'intervalle de confiance à 95 % : Un intervalle trop large traduit une incertitude élevée, qui diminue avec l'augmentation des simulations.
- Diminution de l'erreur standard de la moyenne (SEM) : La SEM est calculée comme suit :

$$SEM = \sigma/\sqrt{N}$$

Où σ est l'écart-type et N le nombre de simulations. Une SEM faible garantit une estimation précise de la moyenne. En pratique, une SEM inférieure à 1 à 2 % de la moyenne est généralement considérée comme acceptable pour valider la convergence des simulations (4).

Dans une simulation Monte Carlo réalisée sur l'ACV du « bain » du tannage/corroyage au chrome au laboratoire, nous avons testé différents nombres de simulations (1000, 1500, 3000 et 5000) pour observer l'évolution des résultats sur le score unique en μPt (c.f. tableau 3). A noter qu'à 5000, des problèmes de mémoire de l'ordinateur n'ont pas permis de finaliser les calculs.

Indicateur	1000 simulations	1500 simulations	3000 simulations	Évolution
Moyenne (μPt)	395,8	393,6	396,4	Stable
Médiane (μPt)	392,1	391,4	396,4	Stable
Écart-type σ (μPt)	122,2	120,7	125,2	Légère hausse
CV (%)	30,87 %	30,67 %	31,59 %	Légère hausse
IC 2,5 % (μPt)	151,8	171,3	155,5	Stabilité
IC 97,5 % (μPt)	650,3	640,8	652,8	Stabilité
Erreur standard de la moyenne SEM (μPt)	3,86	3,12	2,29	Amélioration nette (-41 %)

Tableau 3 : Analyse de l'incertitude en fonction du nombre de simulations sur le score global du « bain » chrome pour 1 m² de cuir fini.

La moyenne et la médiane sont stables dès 1500 simulations, ce qui indique une bonne convergence. L'écart-type et le CV varient peu après 1500 simulations, ce qui suggère que la dispersion des données est bien caractérisée. L'intervalle de confiance se stabilise à partir de 1500 simulations, ce qui confirme la fiabilité de l'estimation. La SEM passe de 3,86 à 2,29 entre 1000 et 3000 simulations, une amélioration de 41 %, mais avec un gain de précision de plus en plus marginal.

Les résultats montrent que 3000 simulations sont suffisantes pour garantir une estimation fiable du score d'impact, avec une incertitude réduite. L'intervalle de confiance ne se réduit plus significativement, ce qui suggère que faire encore plus de simulations n'apportera pas grand-chose. Le CV et l'écart type restent élevés, ce qui montre que la variabilité des données est intrinsèque et non liée au nombre de simulations. Le nombre de simulations sera donc fixé à 3000 pour le calcul des incertitudes.

I.3.2 Analyse d'incertitudes « bain » du tannage/corroyage chrome au laboratoire

Les résultats obtenus (c.f. tableau 4) permettent d'évaluer la variabilité des principaux impacts environnementaux identifiés préalablement :

- Ressources, minéraux et métaux (CV = 7,14 %). On note une faible variabilité, les résultats sont robustes. L'intervalle de confiance (94,73 - 124,39 μPt) reste relativement restreint par rapport à la moyenne, indiquant une bonne stabilité des simulations.
- Changement climatique, particules dans l'air, ressources fossiles, toxicité humaine, cancer et particules dans l'air (CV entre 8,27 et 11,95%). On note une variabilité modérée, avec des distributions bien encadrées. L'incertitude reste contenue, et ces résultats peuvent être considérés comme plutôt fiables.
- Écotoxicité, eaux douces (CV = 47,90 %). On remarque une incertitude bien plus élevée. L'IC (4,93 - 25,98 μPt) est large, ce qui traduit un manque de robustesse des résultats.
- Utilisation de l'eau (CV = 357,28 %). Ce résultat est problématique. L'intervalle de confiance est immense (-169,72 à 198,99 μPt), ce qui signifie que les simulations produisent des valeurs incohérentes, voire négatives.

La méthode de Monte Carlo repose sur la variation aléatoire indépendante des paramètres selon leurs distributions d'incertitude. Cependant, certains paramètres sont intrinsèquement corrélés, comme c'est le cas des flux d'eau entrants et sortants dans un procédé. Cette corrélation n'est pas prise en compte dans le modèle utilisé pour les simulations, ce qui peut conduire à des résultats incohérents, comme une consommation nette d'eau négative. La variation indépendante de ces flux amplifie artificiellement la dispersion des résultats, sans refléter une variabilité physique réelle. Cette limite de la méthode, liée à l'hypothèse d'indépendance entre variables aléatoires, est bien connue en ACV (5). En l'absence de données suffisantes pour modéliser correctement ces corrélations, l'indicateur "Utilisation de l'eau" ne sera pas conservé pour la suite de l'analyse.

Catégorie de dommages	Unité	Moyenne	Médiane	σ	CV (%)	2,50 %	97,50 %	SEM
Ressources, min. et métaux	μPt	105,82	104,72	7,56	7,14	94,73	124,39	0,14
Changement climatique	μPt	72,26	71,68	5,97	8,27	62,42	85,41	0,11
Ressources fossiles	μPt	69,96	69,18	6,64	9,49	59,17	84,71	0,12
Toxicité humaine, cancer	μPt	34,76	34,49	4,16	11,95	27,45	43,69	0,08
Utilisation de l'eau	μPt	26,08	31,56	93,20	357,28	-169,72	198,99	1,70
Particules dans l'air	μPt	23,16	22,94	2,12	9,17	19,72	28,04	0,04
Écotoxicité, eaux douces	μPt	11,50	10,31	5,51	47,90	4,93	25,98	0,10

Tableau 4 : Résultats de l'analyse d'incertitudes « bain » chrome pour 1 m² de cuir fini

Tous les indicateurs, sauf l'utilisation de l'eau et l'écotoxicité en eaux douces, montrent une variabilité contenue et des résultats exploitables.

I.3.3 Analyse d'incertitudes « bain » du tannage/corroyage triazine au laboratoire

Les résultats montrent une distribution des impacts avec des niveaux de variabilité fluctuants selon les indicateurs (cf tableau 5).

Catégorie de dommages	Unité	Moyenne	Médiane	σ	CV (%)	2,50 %	97,50 %	SEM
Changement climatique	μPt	178,32	177,22	13,18	7,39	156,06	206,67	0,24
Ressources fossiles	μPt	162,41	161,53	14,21	8,75	137,66	194,06	0,26
Particules dans l'air	μPt	51,64	51,19	4,73	9,16	43,67	62,01	0,09
Utilisation de l'eau	μPt	43,16	46,74	93,27	216,10	-155,55	217,80	1,70
Écotoxicité, eaux douces	μPt	22,76	21,46	6,79	29,85	13,97	39,88	0,12
Ressources, min. et métaux	μPt	22,69	21,41	6,00	26,45	15,27	38,63	0,11
Toxicité humaine, cancer	μPt	17,80	17,45	5,10	28,67	8,27	28,63	0,09

Tableau 5 : Résultats de l'analyse d'incertitudes « bain » triazine pour 1 m² de cuir fini

- Changement climatique, particules dans l'air et ressources fossiles (CV < 10 %). Ces indicateurs présentent une variabilité modérée, l'intervalle de confiance reste raisonnable, ce qui permet une analyse robuste des résultats.
- Ressources, minéraux, métaux, toxicité humaine et écotoxicité, eaux douces. La variabilité est élevée (CV > 26 %). La dispersion importante limite l'exploitation des résultats, même si les valeurs restent dans un ordre de grandeur cohérent.
- Utilisation de l'eau. Comme dans le cas précédent, cet indicateur est ininterprétable avec un CV très élevé (216,10 %). La plage de l'IC (-155,55 à 217,80 μPt) inclut des valeurs négatives, traduisant une absence de robustesse des simulations.

Les indicateurs liés au changement climatique, aux ressources fossiles et aux particules dans l'air sont les plus fiables, ils sont aussi ceux qui représentent la part la plus importante de l'impact global, ce qui est positif pour la fiabilité globale de l'étude. L'utilisation de l'eau est une fois de plus inexploitable en

raison d'une incertitude excessive. Les indicateurs de toxicité et d'écotoxicité présentent une forte dispersion, nécessitant une prudence dans leur interprétation.

I.3.4 Analyse d'incertitudes « bain » du tannage/corroyage végétal au laboratoire

Comme pour les cas précédents, la dispersion des résultats est variable selon les indicateurs (c.f. tableau 6) :

- Changement climatique, ressources fossiles et particules dans l'air. Ces indicateurs présentent une variabilité modérée (CV entre 11,46 % et 15,22 %). L'intervalle de confiance reste raisonnable, ce qui permet une analyse des résultats.
- Ressources, minéraux, métaux Toxicité humaine et Écotoxicité, eaux douces. Les trois catégories montrent une plus forte dispersion (CV entre 23 et 28 %), ce qui diminue la robustesse des conclusions.
- Utilisation de l'eau. Comme dans les cas précédents, cet indicateur est ininterprétable.

Ainsi les indicateurs liés au climat et aux ressources fossiles sont relativement fiables et d'autres comme la toxicité humaine, les ressources minérales, l'écotoxicité, présentent une forte dispersion, nécessitant de les considérer avec prudence dans une analyse comparative.

Catégorie de dommages	Unité	Moyenne	Médiane	σ	CV (%)	2,50 %	97,50 %	SEM
Changement climatique	μPt	140,62	138,15	16,12	11,46	116,01	179,63	0,29
Ressources fossiles	μPt	130,63	127,56	19,88	15,22	100,54	177,67	0,36
Particules dans l'air	μPt	39,83	38,98	5,85	14,68	30,85	54,05	0,11
Utilisation de l'eau	μPt	31,93	34,04	54,92	171,97	-84,43	136,44	1,00
Ressources, min. et métaux	μPt	26,72	25,61	6,20	23,20	18,12	42,58	0,11
Écotoxicité, eaux douces	μPt	21,52	20,56	5,72	26,60	13,41	35,23	0,10
Toxicité humaine, cancer	μPt	18,72	18,31	5,18	27,66	9,96	30,14	0,09

Tableau 6 : Résultats de l'analyse d'incertitudes « bain » végétal pour 1 m² de cuir fini

I.3.5 Comparaison des différents « bains » de tannage au laboratoire en incluant l'analyse d'incertitudes.

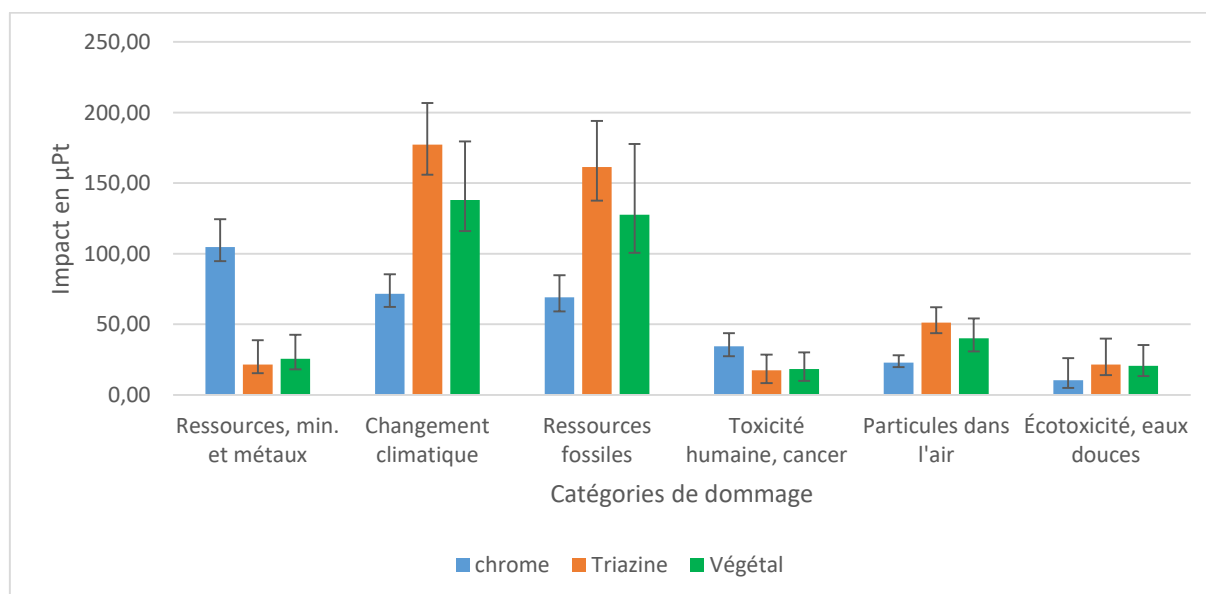


Figure 1 : Médiane en μPt par catégorie d'impact avec incertitudes (représentées par les percentiles 2,5 % et 97,5 %) pour les 3 différents « bains » de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini.

La figure 1 représente les résultats en μPt sur les principales catégories de dommage avec l'intervalle de confiance. L'indicateur sur l'utilisation de l'eau a volontairement été omis au vu de l'impossibilité d'appliquer la méthode Monte Carlo sur ces données.

L'analyse des intervalles de confiance (2,5 % - 97,5 %) met en évidence plusieurs enseignements clés sur la comparaison entre les trois types de tannage/corroyage (chrome, triazine, végétal) et permet d'évaluer la robustesse des comparaisons et de mieux comprendre les limites de cette étude.

Le tannage/corroyage chrome se distingue de manière robuste avec des résultats plus faibles sur plusieurs catégories d'impact, et cela avec une faible incertitude relative. On retrouve les conclusions faites lors d'ACV sans incertitudes (c.f. Partie 3, chap. II) :

- Moins impactant en changement climatique (médiane de 71,68 μPt , bien en dessous des autres).
- Moins impactant en ressources fossiles (69,18 μPt contre 161,53 μPt pour triazine et 127,56 μPt pour végétal).
- Moins impactant en particules dans l'air (22,94 μPt contre 51,19 μPt pour triazine et 39,98 μPt pour végétal).
- Impact élevé sur les ressources minérales et métaux (104,72 μPt contre 21,41 μPt et 25,61 μPt).
- Toxicité humaine, cancer : le chrome a la valeur médiane la plus élevée (34,49 μPt), environ deux fois supérieur aux autres tannages/corroyage. (17,45 et 18,31 μPt).

Ces écarts sont statistiquement significatifs car les intervalles de confiance ne se recouvrent pas ou très peu. Concernant les tannages/corroyages triazine et végétal, les résultats sont proches et avec une forte incertitude. Pour plusieurs impacts (changement climatique, ressources fossiles, écotoxicité des eaux douces), les incertitudes se chevauchent fortement. Il est donc impossible de trancher nettement entre ces deux tannages sur la plupart des impacts. Ceci est dû à l'utilisation de nombreux produits chimiques dont certains sont modélisés avec des données moyennement fiables.

Le logiciel Simapro propose également une comparaison deux à deux des résultats d'incertitudes présentée en annexe II.

I.4. Conclusions & discussions

L'analyse d'incertitude menée sur les résultats d'ACV apporte un éclairage complémentaire aux conclusions précédemment établies. Si les résultats "bruts" ont permis d'identifier des tendances et des contributeurs clés pour les différents tannages/corroyages (chrome, triazine, végétal), l'introduction des intervalles de confiance et des comparaisons probabilistes permettent d'affiner l'interprétation des données et de mieux cerner la robustesse des conclusions.

L'un des principaux enseignements de cette analyse, est la stabilité des résultats du tannage/corroyage chrome sur plusieurs indicateurs. En effet, les impacts liés au changement climatique, à l'utilisation des ressources fossiles et aux particules dans l'air sont significativement plus faibles pour le chrome, avec des intervalles de confiance réduits, confirmant la fiabilité de cette conclusion. À l'inverse, l'impact sur les ressources minérales et métaux, ainsi que sur la toxicité humaine (cancer), est plus élevé pour le chrome, et cette tendance est également robuste. Ainsi, l'analyse d'incertitude ne remet pas en question les différences marquées entre le chrome et les autres types de tannage/corroyage.

En revanche, la comparaison entre les tannages/corroyages triazine et végétal met en évidence une forte incertitude sur plusieurs catégories d'impact avec des intervalles de confiance qui se chevauchent. Les tannages/corroyage sans chrome mettent en œuvre davantage de produits chimiques, en quantité comme en diversité, ce qui augmente globalement l'impact mais a également une incidence directe sur les incertitudes, en particulier lorsque ces produits utilisent des données dont la fiabilité n'est pas avérée.

Par ailleurs, l'indicateur "Utilisation de l'eau" a été écarté de l'analyse d'incertitude, en raison des limites structurelles de la méthode Monte Carlo, qui ne permet pas de représenter correctement les corrélations entre flux entrants et sortants. Cette exclusion, fondée sur des considérations méthodologiques souligne la nécessité de développer des approches spécifiques lorsque l'on souhaite traiter finement les impacts liés à l'eau.

Cette analyse d'incertitude n'a été réalisée que sur une partie des résultats d'ACV, le sous-processus « bain », et sur les ACV réalisées en laboratoire, où les trois tannages/corroyages ont été réalisés en parallèle. Les ACV menées au niveau industriel, quant à elles, ont systématiquement comparé le chrome avec l'un des deux autres types de tannage/corroyage (triazine ou végétal), sans jamais confronter les trois simultanément. Etant donné la similitude des données, on peut estimer que les résultats bruts obtenus en conditions industrielles et leurs conclusions restent valables mais il faut considérer que la complexité des formules de corroyage entraîne une augmentation des incertitudes. Ainsi, l'analyse d'incertitude ne remet pas en cause les résultats initiaux, mais elle apporte des éléments essentiels pour interpréter les résultats avec prudence et justesse avant d'établir des recommandations.

Afin de compléter cette approche statistique, une analyse de sensibilité sera menée dans la suite de cette étude. Contrairement à l'analyse d'incertitude qui repose sur des distributions de probabilité et des simulations, l'analyse de sensibilité s'appuiera sur des scénarii déterministes afin d'évaluer l'impact de certaines hypothèses clés sur les résultats. Cette approche permettra de mieux comprendre les marges de manœuvre potentielles pour réduire les impacts environnementaux des différents tannages/corroyages.

II. Analyse de sensibilité : variabilité suivant les sites de production

II.1. Objectifs

Ce chapitre vise à comparer les résultats des ACV réalisées sur différentes technologies de tannage en laboratoire et sur plusieurs sites industriels. L'objectif est d'évaluer la cohérence des données obtenues dans ces environnements distincts, d'identifier les écarts éventuels et d'analyser leurs causes. Cette confrontation permettra de déterminer dans quelle mesure les résultats obtenus en laboratoire sont représentatifs des réalités industrielles et d'établir les limites d'une telle comparaison pour garantir une interprétation rigoureuse des impacts environnementaux des procédés de tannage. Le tableau 7 reprend les différentes technologies étudiées et sous quelles conditions. Ici la comparaison se limitera aux bovins, l'analyse sur crocodiliens ayant mis en évidence trop d'écarts de procédés, une comparaison entre espèces sera faite ultérieurement.

Site étudiés	Tannage	Processus réalisé	Lieu de production
Laboratoire	Sulfate de chrome	Tannage/corroyage	France
Laboratoire	Dérivé de triazine	Tannage/corroyage	France
Laboratoire	Végétal ultra rapide	Tannage/corroyage	France
Tannerie 1	Sulfate de chrome	Tannage/corroyage	France
Tannerie 1	Dérivé de triazine	Tannage/corroyage	France
Tannerie 2	Sulfate de chrome	Corroyage	France
Tannerie 2	Végétal ultra rapide	Corroyage	France
Tannerie 2bis	Végétal ultra rapide	(Pré)Tannage	Autre Europe occidentale
Tannerie 4	Sulfate de chrome	Tannage	France

Tableau 7 : Les différentes technologies étudiées par sites

II.2. Méthodologie

Il s'agit ici de comparer les résultats obtenus dans la partie 3 de ce rapport, où l'analyse était menée site par site. Cette section vise à regrouper les données par technologie afin de comparer une même technologie entre différents sites. La méthodologie de l'ACV restera identique à celle utilisée précédemment, avec les éléments clés suivants :

- Base de données EF3.1
- Méthodes de calcul : “The Environmental Footprint (EF) 3.1”
- Méthodologie de collecte des données primaires : voir partie 3

L'analyse se focalisera sur le score global des technologies ainsi que sur les principaux critères de dommages qui ont été identifiés, à savoir :

- Ressources fossiles
- Ressources, min. et métaux
- Changement climatique
- Ecotoxicité eaux douces
- Toxicité humaine, cancer
- Utilisation de l'eau
- Particules dans l'air

II.3. Tannage/Corroyage chrome

Ce procédé est le standard de l'industrie du cuir, représentant environ 80 % de la production mondiale. Toutefois, une grande diversité d'articles peut être obtenue par cette technologie. Si la chimie de base reste la même, chaque tannerie ajuste ses formulations en fonction du type de cuir recherché et de ses propres pratiques, notamment lors de la phase de corroyage.

Cette étude se focalise sur des cuirs destinés à la maroquinerie de luxe. Ce choix permet de limiter la dispersion des types d'articles étudiés. Toutefois, de grandes variations peuvent subsister en raison de la diversité des designs et des finitions propres à ce secteur.

Dans cette étude, le tannage au chrome a été analysé sur trois sites : un laboratoire et deux sites industriels (tanneries 1 et 4). De même, le corroyage au chrome a été étudié sur trois sites, incluant le laboratoire et deux tanneries industrielles (tanneries 1 et 2).

II.3.1 Analyse par sous-processus

L'analyse comparative des impacts par sous-processus (c.f. figure 2) montre une consommation d'énergie de process nettement plus élevée en laboratoire que sur les sites industriels qui restent cohérents entre eux. Cette différence s'explique par plusieurs facteurs :

- Échelle réduite des essais : Les bains en laboratoire fonctionnent avec des volumes plus petits, ce qui entraîne une moindre inertie thermique et des pertes énergétiques proportionnellement plus élevées.
- Équipements de laboratoire : Contrairement aux installations industrielles, le matériel de laboratoire n'est pas conçu pour une efficacité énergétique optimale, il fonctionne notamment en tout électrique là où les équipements industriels utilisent généralement la vapeur.

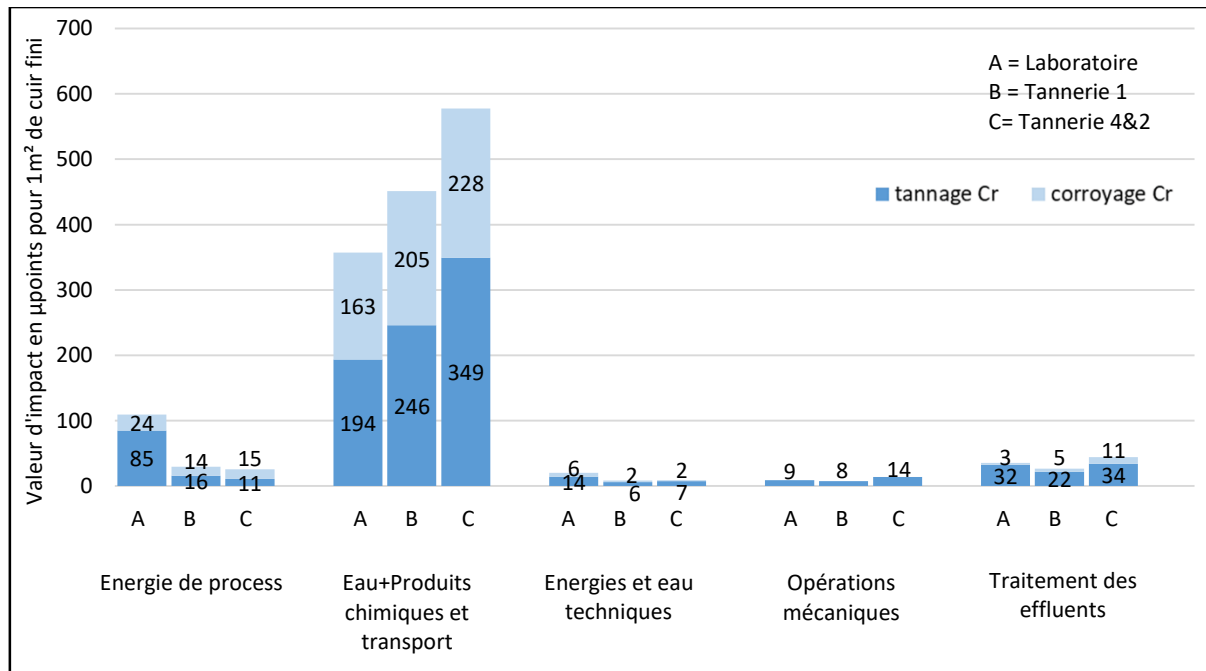


Figure 2 : Impacts en μPt par sous-processus des tannages/corroyages chrome pour 1 m² de cuir fini

Ce constat met en évidence la difficulté et le risque d'extrapoler les consommations énergétiques du laboratoire pour évaluer la performance énergétique d'un procédé par rapport à un autre. Il est donc préférable de se baser sur les données industrielles et dans des conditions de production (à l'échelle d'un lot standard de fabrication) pour les comparaisons entre procédés.

Par ailleurs, l'élément le plus impactant reste le sous-processus bain (eau + produits chimiques), comme cela avait déjà été observé dans les analyses site par site. Toutefois, des écarts significatifs sont visibles entre les différents sites.

II.3.2 Analyse du sous-processus « bain »

Les différences observées au niveau du sous-processus « bain » doivent être mises en perspective avec les quantités et la nature des produits chimiques utilisés. La diversité des formulations et des dosages pourrait expliquer ces écarts. Afin d'affiner cette analyse, une étude détaillée du bain a été réalisée (c.f. figure 3).

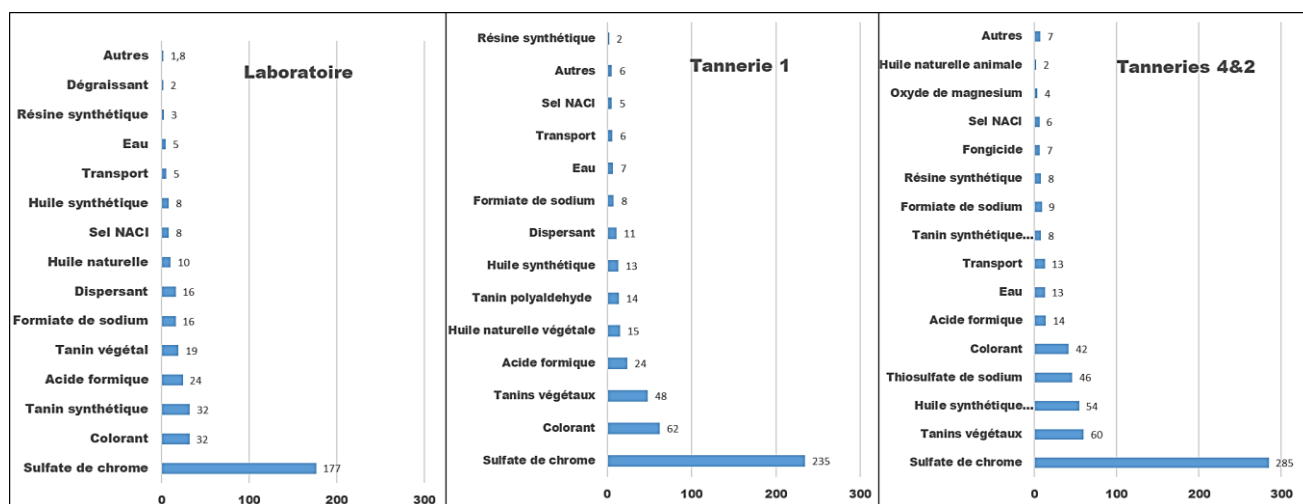


Figure 3 : Impacts en µPt des différents constituants du bain pour les tannages/corroyages chrome pour 1 m² de cuir fini.

La variation est principalement liée au sulfate de chrome. Ces écarts peuvent s'expliquer d'une part par les différences dans les formules, avec un taux de 5,5 % au laboratoire et à la tannerie 1, contre 6,5 % pour la tannerie 4 et 1 % ajouté en corroyage pour la tannerie 2. L'écart entre le laboratoire et la tannerie 1 concernant le chrome s'explique quant à lui par une différence de rapport masse/surface. En effet, alors que la même recette a été appliquée (5,5 % de masse de la peau en sulfate de chrome), l'impact au m² diffère de 177 µPt pour le laboratoire contre 235 µPt pour la tannerie 1.

Site	Taux en % chrome	Masse en kg (peau ou bande)	Surface en m² (peau ou bande)	kg de sulfate de chrome/m²
Laboratoire (tannage/corroyage)	5,5	9,84 (moyenne sur deux essais)	2,35 (moyenne sur deux essais)	0,228
Tannerie 1 (tannage/corroyage)	5,5	13,2 (moyenne annuelle)	2,4 (moyenne annuelle)	0,302
Tannerie 4 (tannage)	6,5	13,25 (moyenne annuelle)	2,26 (moyenne annuelle)	0,344

Tableau 7 : Sulfate de chrome en fonction de la masse et de la surface des peaux et bandes

Le tableau 8 représente les valeurs utilisées pour les calculs. Pour une même surface finale, la peau utilisée au laboratoire avait une masse de départ plus faible que la moyenne utilisée en tannerie. Ceci met en évidence la variabilité possible liée à la catégorie de masse de la peau brute ainsi qu'à la refente qui est faite lors de l'opération de rivière. Ceci est directement lié à l'épaisseur souhaitée sur le cuir fini. Pour un cuir maroquinerie, une épaisseur moyenne de 1,5 mm est considérée comme standard mais en réalité celle-ci varie de 1,2 mm à 2,2 mm suivant les articles. L'unité fonctionnelle étant le m² fini, les impacts peuvent varier en fonction de l'épaisseur du cuir comme cela a déjà été mis en évidence dans des études précédentes (6). En effet, la quantité de produits chimiques introduites est directement

fonction de la masse de la peau et non de sa surface. En revanche, on ne retrouvera pas forcément ce biais pour le corroyage car les peaux sont mises à l'épaisseur après tannage (refente/dérayage) et la masse avant corroyage est sensiblement la même entre le laboratoire (4,1 kg) et la tannerie 1 (4,0 kg).

Concernant le corroyage, on peut mettre en relation les résultats avec les quantités de tanins introduits (c.f. tableau 8). Alors qu'au laboratoire, 9 % de tanins organiques sont utilisés, le taux est de 16 et 17 % pour les sites de production. Ainsi, il est logique que l'impact du corroyage au laboratoire soit plus bas (163 µPt) que ceux réalisés en condition industrielle (205 et 228 µPt).

	Laboratoire	Tannerie 1	Tannerie 2
Tanins organiques			
Total	9	17	16
Synthétique	3	10	0,8
Végétal	3	4	7,2
Résine	3	3	8
Huiles			
Total	6	9	4,5
Synthétique	3	6	4
Naturelle	3	3	0,5

Tableau 8 : Taux en % de masse de la peau de produits introduits lors du corroyage au chrome pour les différents sites.

Ainsi, cette analyse permet d'identifier l'épaisseur du cuir comme un facteur clé pouvant influencer les résultats environnementaux. Une analyse spécifique de son impact sera réalisée dans le chapitre suivant, sur la base de simulations paramétrées.

II.4. Tannage/Corroyage triazine

Le procédé à la triazine est peu industrialisé, ainsi il n'a pas été possible de réaliser d'autres mesures industrielles sur bovins que celles réalisées à la Tannerie 1. La technologie a également été réalisée au laboratoire.

II.4.1 Analyse par sous-processus

L'analyse comparative des impacts par sous-processus (c.f. figure 4) montre comme dans le cas du chrome une surconsommation énergétique du process en laboratoire par rapport au site industriel. Cet écart est encore plus significatif que pour le chrome. En effet, le process à la triazine nécessite un maintien en chauffe du foulon lors du tannage. L'équipement en laboratoire n'est pas adapté et les résultats de consommation énergétiques faussent l'analyse.

Comme pour le chrome et les analyses par sites, l'élément le plus impactant reste le sous-processus bain (eau + produits chimiques). Un écart subsiste entre laboratoire et site industriel nécessitant le détail des impacts du bain.

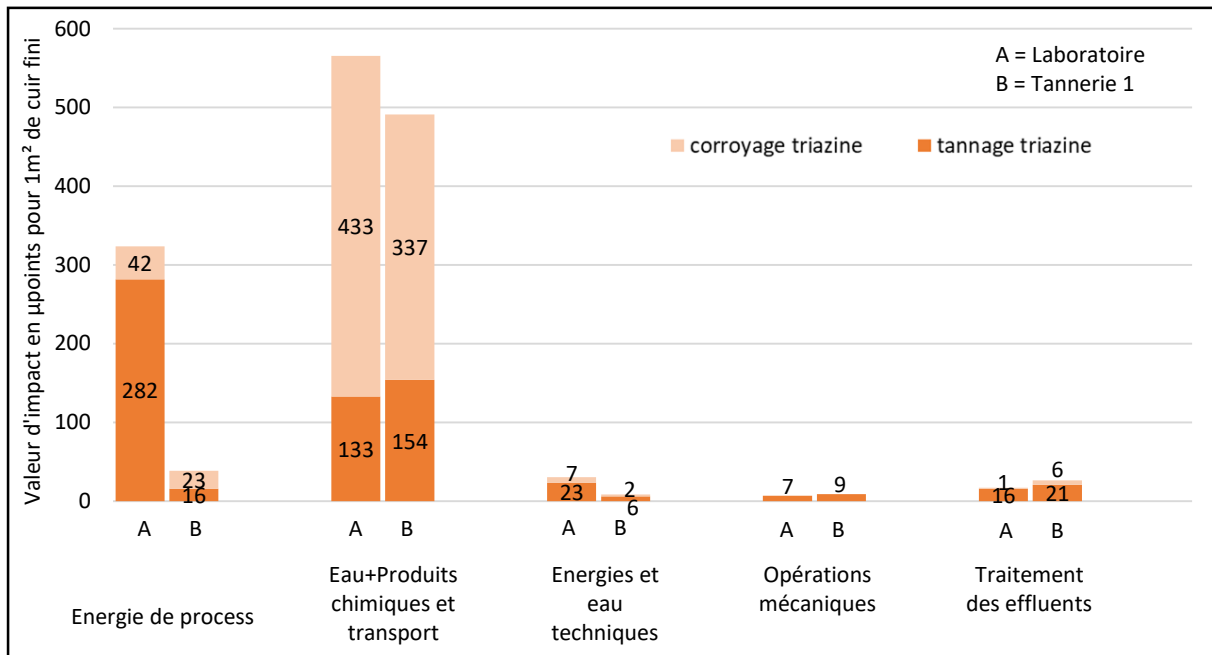


Figure 4 : Impacts en µPt par sous-processus des tannages/corroyages triazine pour 1 m² de cuir fini

II.4.2 Analyse du sous-processus « bain »

L'étude détaillée du bain a été réalisée (c.f. figure 5). C'est surtout des différences dans la nature chimique des tanins synthétiques qui expliquent l'écart entre les procédés. En effet, au laboratoire, pour plus de cohérence avec les autres technologies de tannage, ce sont des tanins phénoliques qui ont été privilégiés alors que la tannerie 1 utilise uniquement des tanins polyaldéhyde et des résines beaucoup moins impactantes (c.f. Partie 3 fig. 14) d'où l'écart de score : 109 µPt pour le laboratoire contre 31 µPt pour la tannerie 1. Concernant le reste des écarts, il est là aussi dû à une différence de masse de la peau, facteur qui sera étudié par la suite.

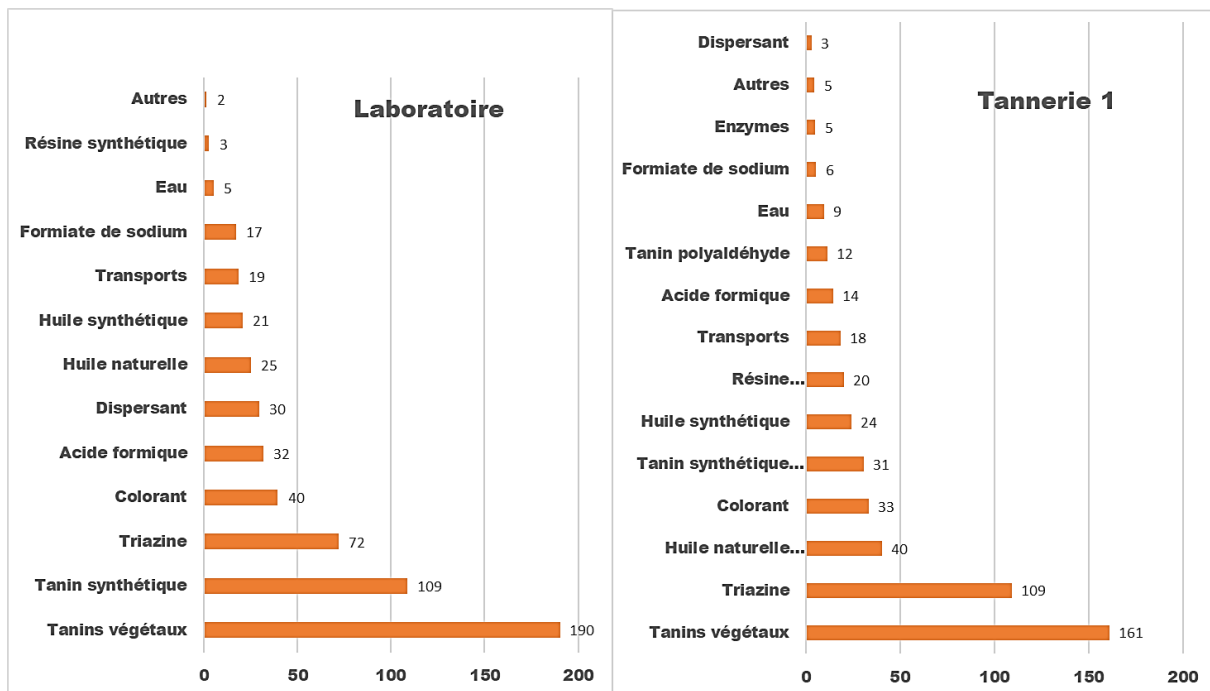


Figure 5 : Impacts en µPt des différents constituant du bain pour les tannages/corroyages triazine pour 1 m² de cuir fini.

	Laboratoire	Tannerie 1
Tanins organiques		
Total	50	57
Triazine	10	10
Synthétique	13	9
Végétal	24	32
Résine	3	6
Huiles		
Total	12	21,5
Synthétique	6	12
Naturelle	6	9,5

Tableau 9 : Taux en % de masse de la peau de produits introduits lors du tannage/corroyage à la triazine pour les différents sites.

II.5. Tannage/Corroyage végétal

Le procédé végétal, bien qu'historique, reste rare dans l'environnement industriel, ainsi il n'a pas été possible de réaliser d'autres mesures industrielles sur bovins que celles réalisées à la tannerie 2, en plus du tannage réalisé en laboratoire.

II.5.1 Analyse par sous-processus

L'analyse comparative des impacts par sous-processus (cf. figure 6) montre également une surconsommation énergétique du process en laboratoire, notamment au (pré)tannage, par rapport au site industriel, confortant la conclusion d'un équipement laboratoire non optimisé d'un point de vue énergétique.

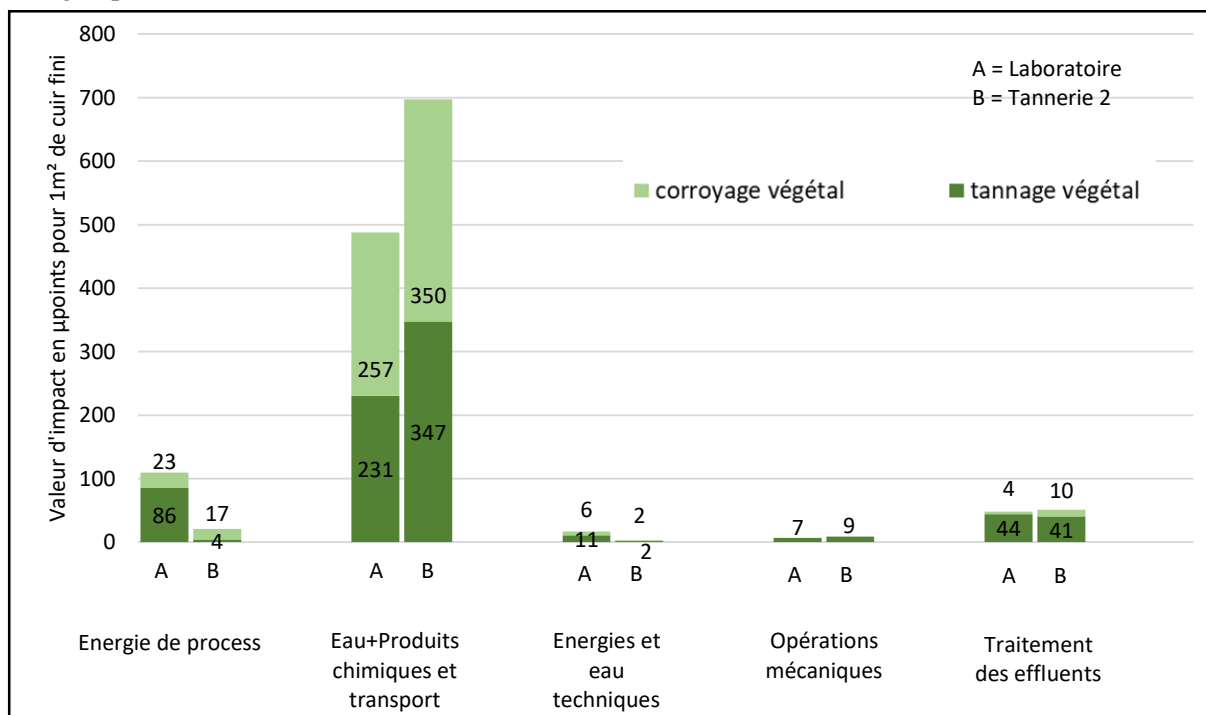


Figure 6 : Impacts en μPt par sous-processus des tannages/corroyages végétal pour 1 m² de cuir fini

Comme pour les autres technologies, l'élément le plus impactant reste le sous-processus bain (eau + produits chimiques) et pour ce sous-processus, le procédé en labortaoire est moins impactant que sur site industriel que ce soit au niveau du (pré)tannage que du corroyage.

II.5.2 Analyse du sous-processus « bain »

L'étude détaillée du bain a été réalisée (c.f. figure 7). Il y a peu d'écart dans la nature chimique des tanins employés, le site industriel introduit seulement davantage de tanins végétaux. Dans ce cas, c'est surtout la différence d'épaisseur qui impacte les résultats. En effet, au laboratoire, la peau provient d'un veau, elle pesait 9,30 kg avant tannage et 4.7 kg avant corroyage pour une surface de 2,64 m² et une épaisseur de 1,8 mm fini. Sur site industriel, il s'agit de gros bovins, la bande avant tannage pèse en moyenne 12.5 kg et 4,8 kg avant corroyage, le cuir fini a une surface moyenne de 2,27 m² et une épaisseur supérieure à 2 mm.

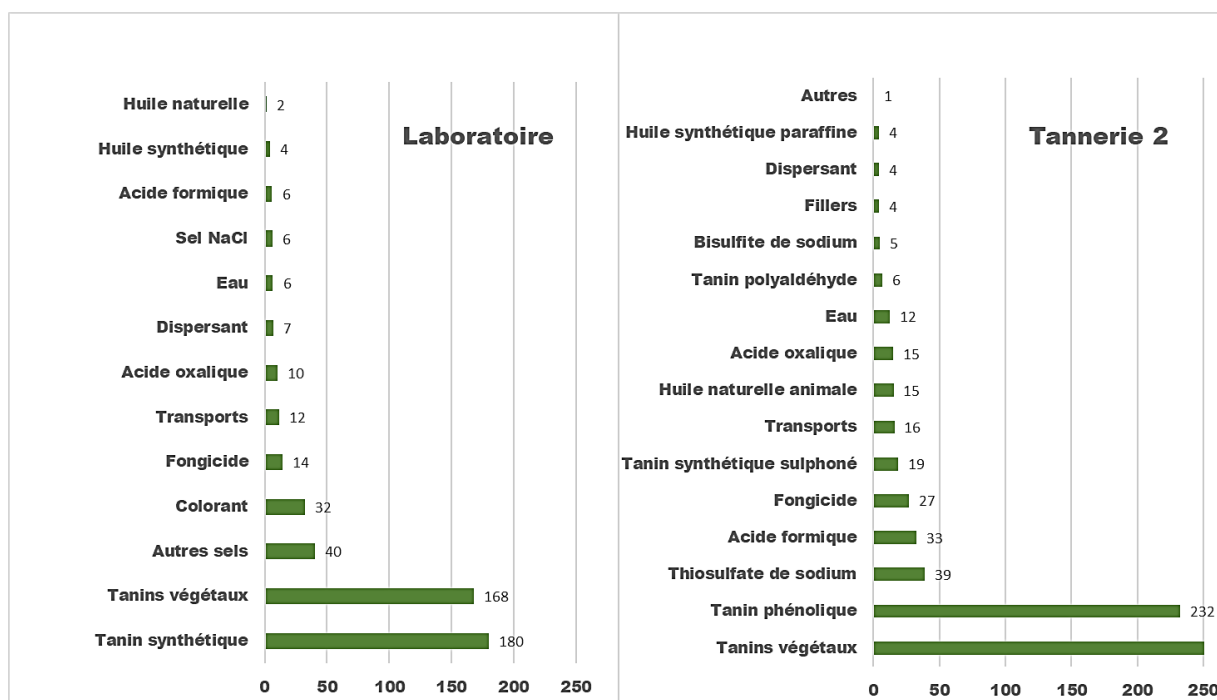


Figure 7 : Impacts en µPt des différents constituants du bain pour les tannages/corroyages végétal pour 1 m² de cuir fini.

	Laboratoire	Tannerie 2
Tanins organiques		
Total	41	48
Synthétique	15	15
Végétal	26	33
Huiles		
Total	4	2,7
Synthétique	3	0
Naturelle	1	2,7

Tableau 10 : Taux en % de masse de la peau de produits introduits lors du tannage/corroyage végétal pour les différents sites.

II.6. Synthèse & discussions

L'analyse comparative des ACV par type de tannage et sur différents sites met en évidence plusieurs éléments clés.

L'un des premiers constats est que les essais réalisés en laboratoire, bien qu'ils permettent une comparaison précise à petite échelle, restent difficilement représentatifs des conditions industrielles sur

le plan énergétique. En effet, les équipements de laboratoire ne reproduisent pas les optimisations mises en place en production, où la gestion des flux et les économies d'échelle influencent significativement la consommation énergétique.

Un autre point clé est que les écarts observés entre les différentes ACV sont en partie dus aux variations de formulations chimiques, notamment la quantité et la nature des tanins utilisés en tannage comme en corroyage. Ces différences reflètent la réalité du marché : quel que soit le type de tannage, chaque tanneur applique ses propres recettes, issues de son savoir-faire et de ses choix techniques. De ce fait, toute analyse d'impact environnemental dans le secteur de la tannerie doit intégrer cette variabilité de formulations comme une source incontournable d'incertitude.

Enfin, la variation d'épaisseur des peaux traitées ou des articles finis constitue un facteur déterminant. Dans la comparaison site par site (Partie 3), étant sur les mêmes épaisseurs et articles, l'analyse n'était pas impactée, ce qui n'est pas le cas d'une comparaison globalisée. La consommation de produits chimiques et d'eau étant calculée en pourcentage de la masse de peau, elle varie nécessairement avec l'épaisseur. Or, comme les impacts sont rapportés au m², unité de vente et d'utilisation du cuir, cela introduit une variabilité supplémentaire difficile à contourner. Ce constat est d'autant plus important que, quel que soit le tannage, le cuir peut être commercialisé à différentes épaisseurs, compliquant la comparaison stricte entre technologies.

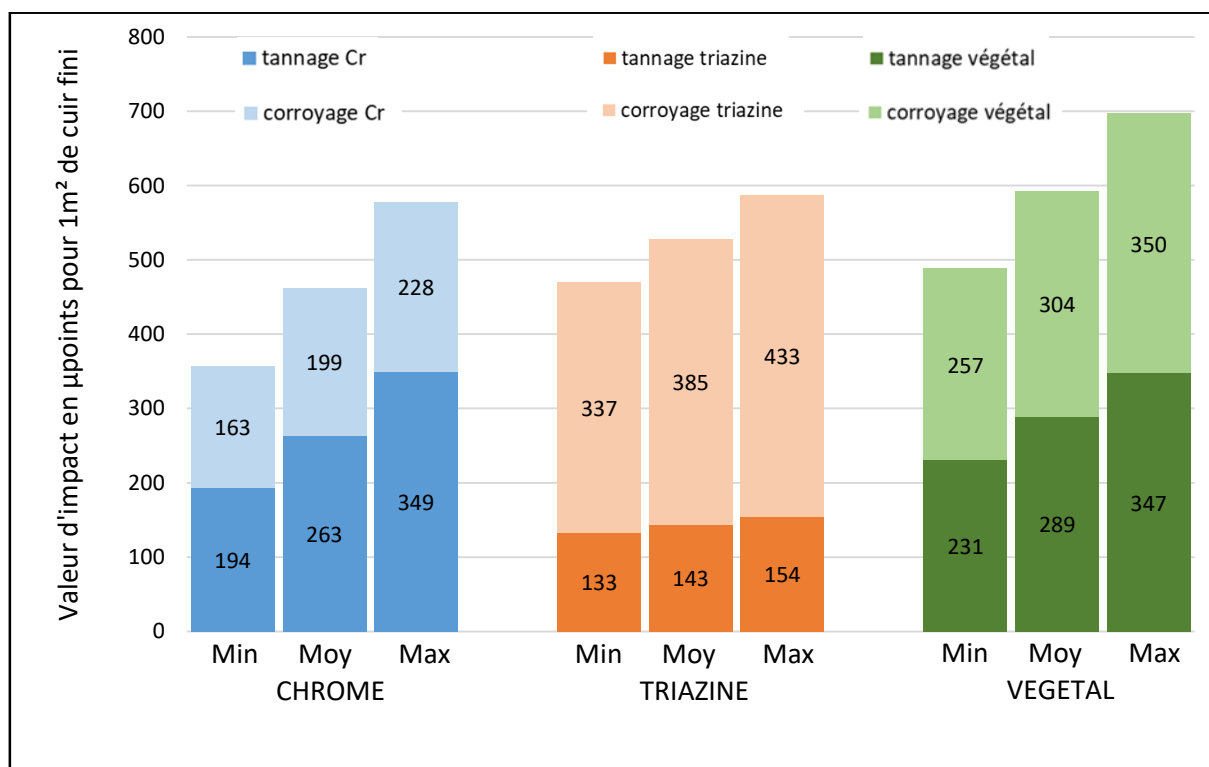


Figure 8 : Impacts en µPt des bains pour les différents tannages/corroyages pour 1 m² de cuir fini

Ainsi, en moyennant par bains de tannage les sites et en identifiant les minimums et maximums possibles sur le score global, on obtient la figure 8. Les autres sous-processus n'ont pas été considérés, d'une part parce qu'ils sont beaucoup moins impactants, et d'autre part parce que les consommations d'énergie sont faussées par l'équipement de laboratoire.

Cette comparaison montre que l'ensemble des technologies se chevauchent sur le score global. Ainsi, en prenant en compte la variabilité des recettes et des épaisseurs, il n'est pas possible de conclure qu'un tannage/corroyage est moins impactant qu'un autre d'un point de vue global.

On observe toutefois que, pour le chrome, c'est toujours le tannage qui présente l'impact le plus élevé, en raison de l'utilisation du sulfate de chrome. À l'inverse, pour la triazine, c'est le corroyage qui est le plus impactant, car il nécessite une plus grande quantité de tanins synthétiques. Enfin, concernant le tannage végétal, les impacts sont répartis de manière relativement équilibrée entre (pré)tannage et corroyage.

Toutefois, si l'on regarde plus précisément les principaux impacts (c.f. figure 9), et même en tenant compte de la variabilité des procédés, les principales conclusions faites sites par sites sont toujours valables :

- Le processus chrome est moins impactant en changement climatique et en ressources fossiles.
- Le processus chrome a l'impact le plus élevé sur les ressources minérales et métaux ainsi que la toxicité humaine, cancer.
- Il est difficile de conclure sur les autres impacts, particules dans l'air, utilisation de l'eau et écotoxicité eaux douces, en raison de la variabilité.

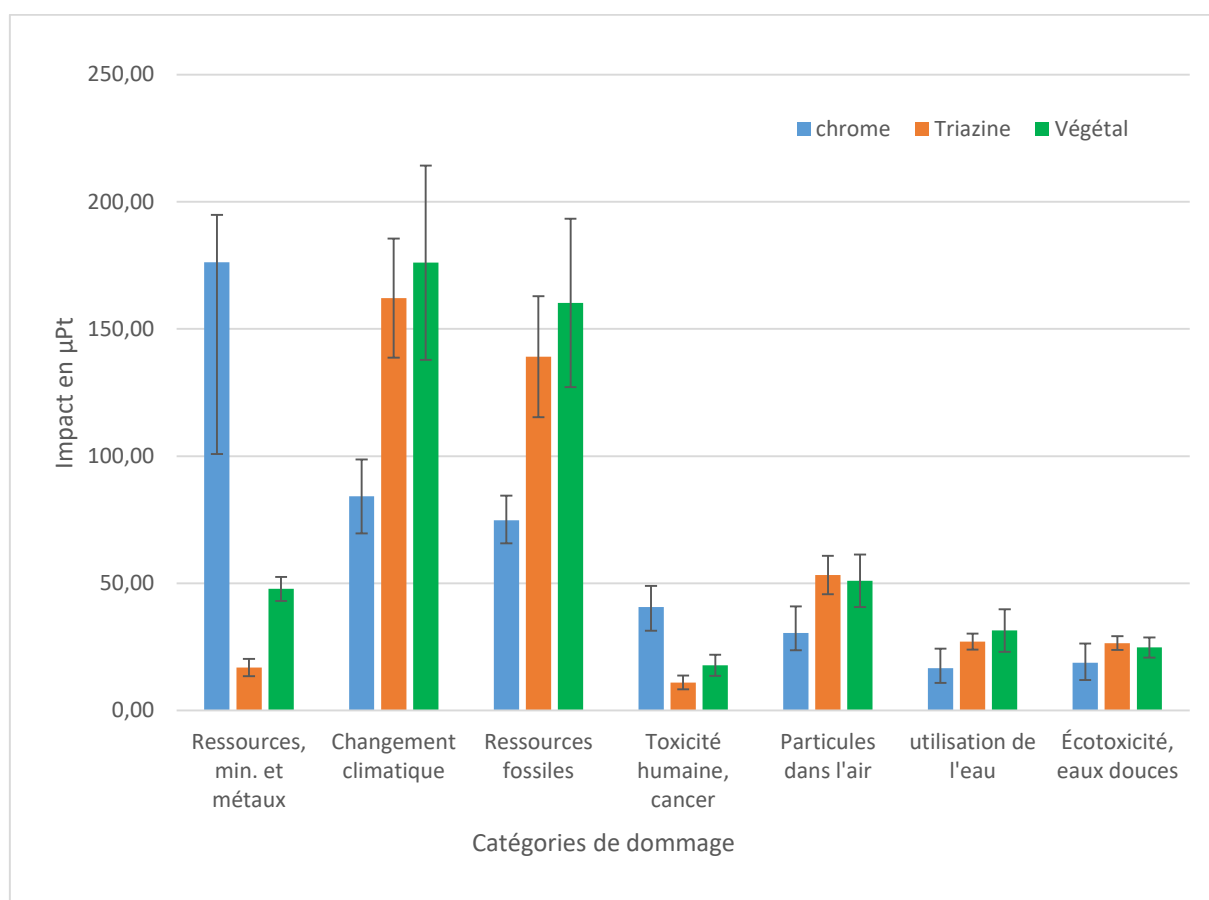


Figure 9 : Moyenne en μPt par catégorie d'impact avec incertitudes (représentées par les mini et maxi obtenus suivant les sites) pour les « bains » de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini.

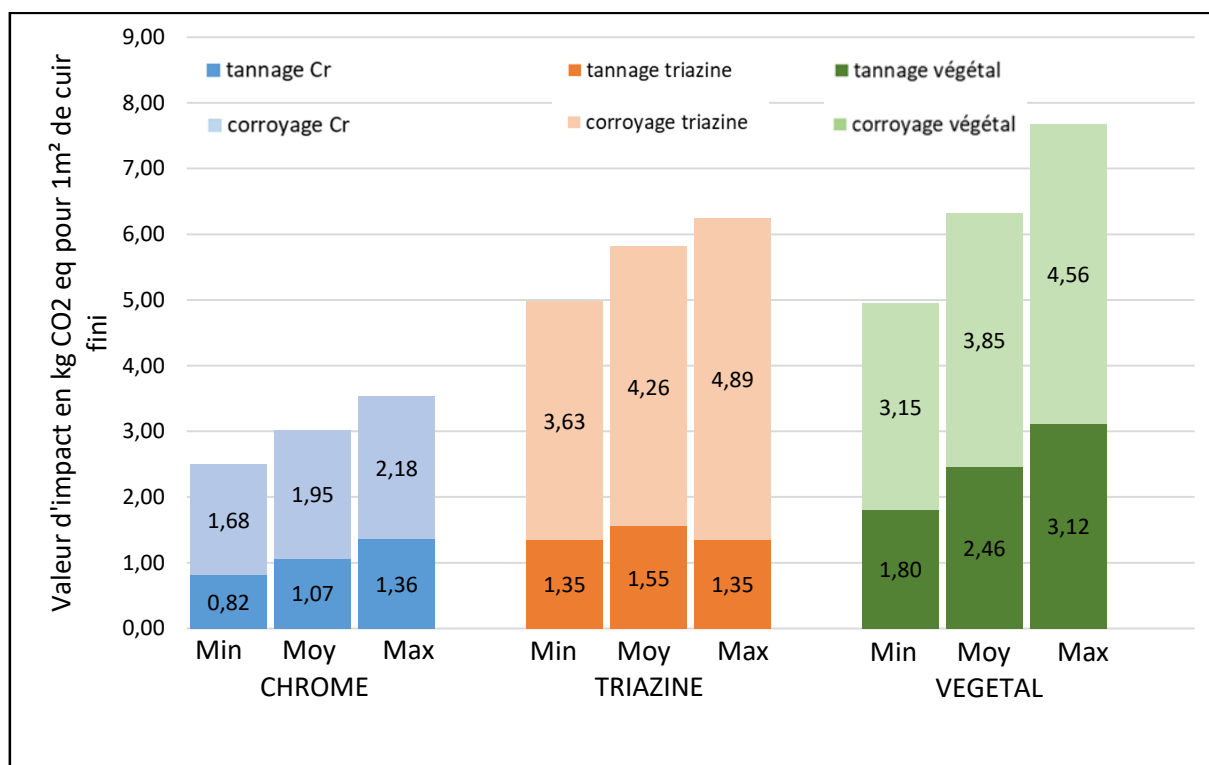


Figure 10 : Impacts en kg CO₂ eq, des bains pour les différents tannages/corroyages pour 1 m² de cuir fini

Enfin, la variabilité des processus ne permet pas de conclure entre triazine et végétal sur la plupart des critères de dommage, à l'exception des ressources minérales. En effet, le végétal nécessite du sel pour son tannage au contraire de la triazine.

Si l'on fait un focus sur le changement climatique, qui correspond à l'empreinte carbone en kg CO₂ eq, on obtient un bain entre 2,50 et 3,50 pour le chrome, alors que les alternatives sans chrome se situent entre 4,95 et 7,68 (cf. figure 10).

L'étude met en évidence que, malgré les différences entre technologies de tannage, la forte variabilité des recettes et des épaisseurs rend difficile toute conclusion définitive sur un choix optimal d'un point de vue environnemental. Toutefois, l'analyse par impact spécifique permet de souligner des tendances notables, notamment un avantage du chrome sur l'empreinte carbone et les ressources fossiles, mais un impact plus fort sur les ressources minérales et la toxicité humaine.

III. Analyse de sensibilité : épaisseur du cuir, variabilité des formulations et échelle de production

III.1. Objectifs & méthodologie

Le chapitre précédent portant sur la variabilité des lieux de production a mis en évidence plusieurs facteurs clés influençant les résultats environnementaux, notamment l'épaisseur du cuir traité, la diversité des formulations chimiques utilisées en tannage et corroyage, ainsi que l'échelle de production (laboratoire vs industrie). Ces facteurs étant généralement associés dans les analyses précédentes, leur quantification individuelle reste complexe, rendant difficile l'élaboration de recommandations précises.

Cette partie vise à compléter l'approche précédente en réalisant une analyse de sensibilité fondée sur des simulations. Contrairement aux études menées jusqu'ici, basées exclusivement sur des données réelles, cette approche modélise différents scénarii en faisant varier volontairement les paramètres identifiés comme sources majeures d'incertitude. L'objectif est d'évaluer leur influence sur les impacts environnementaux tout en maintenant constants la structure d'analyse et les autres paramètres.

Trois axes principaux seront explorés :

- Variation de l'épaisseur du cuir : Étant donné que la consommation de produits chimiques et d'eau est calculée en pourcentage de la masse de peau traitée, et que les impacts sont rapportés au m² de cuir fini, l'épaisseur joue un rôle déterminant. Cette analyse permettra de quantifier son influence sur les résultats environnementaux.
- Modification des formulations de tannage et de corroyage : Chaque tanneur applique des recettes spécifiques, introduisant une variabilité significative dans les ACV. Cette analyse de sensibilité évaluera différentes formules, en maintenant constante l'épaisseur du cuir fini afin d'éviter tout biais. L'objectif est d'identifier dans quelle mesure ces choix influencent les impacts environnementaux et si certaines tendances peuvent être dégagées.
- Échelle de production : l'épaisseur et les formulations resteront constantes, tandis que l'équipement variera pour comparer l'échelle laboratoire et l'échelle industrielle.

Cette approche permettra d'examiner la robustesse des conclusions issues des analyses précédentes et d'apporter un éclairage complémentaire sur la variabilité observée.

III.2. Influence de l'épaisseur sur les résultats d'ACV

III.2.1 Définition des paramètres de l'analyse

i. Epaisseurs simulées

Afin de quantifier précisément l'impact de l'épaisseur sur les résultats de l'ACV, il convient de rappeler les éléments qui déterminent cette épaisseur : la nature de la matière première et les opérations mécaniques subies par la peau. Dans le cas des bovins, la refente et le dérayage interviennent lors du processus humide.

La refente peut être réalisée en deux étapes distinctes : la refente sur tripe (lors de la rivière) et la refente sur wet-blue ou wet-white (après le tannage et avant le corroyage). Chacune de ces opérations a un objectif spécifique (7). La refente consiste à diviser une peau horizontalement en deux ou plusieurs

couches plus fines en utilisant une machine spécialisée appelée refendeuse qui est équipée d'une lame à bande (cf. figure 11). Pour la refente sur tripe à la rivière, le but est de ne pas garder la pleine épaisseur de la peau pour la suite du processus. La réduction d'épaisseur permet aussi aux produits chimiques utilisés dans les processus ultérieurs de pénétrer plus rapidement dans la peau, ce qui permet de réduire le temps nécessaire au traitement et de minimiser à la fois l'utilisation de produits chimiques et de l'eau. La partie inférieure de la refente est généralement considérée comme « déchet ». Cette dernière peut être valorisée et exploitée dans d'autres industries (gélatine...). La refente sur wet-blue ou wet-white quant à elle a lieu après tannage et essorage, le cuir à cette étape est plus facile à manipuler, donc la refente est plus précise que celle effectuée sur tripe. Elle est réalisée en fonction de l'article souhaité. En effet, jusqu'à cette étape, on ne sait pas exactement les articles finaux qui seront demandés par le client, puisque le cuir wet-blue/wet-white constitue un stock intermédiaire. Le cuir fendu se sépare en deux parties distinctes, l'une avec la fleur nommée « cuir pleine fleur » tandis que l'autre avec la chair du cuir est nommée « croûte ». Si la peau est suffisamment épaisse, les deux couches peuvent être transformées en cuir fini.

Le dérayage intervient après la refente sur wet-blue/wet-white, il permet d'ajuster et d'uniformiser l'épaisseur de l'article. Les cuirs traversent cette machine équipée d'un cylindre à lames en rotation rapide qui découpe de fines lamelles du côté chair dites dérayures (cf. figure 11).

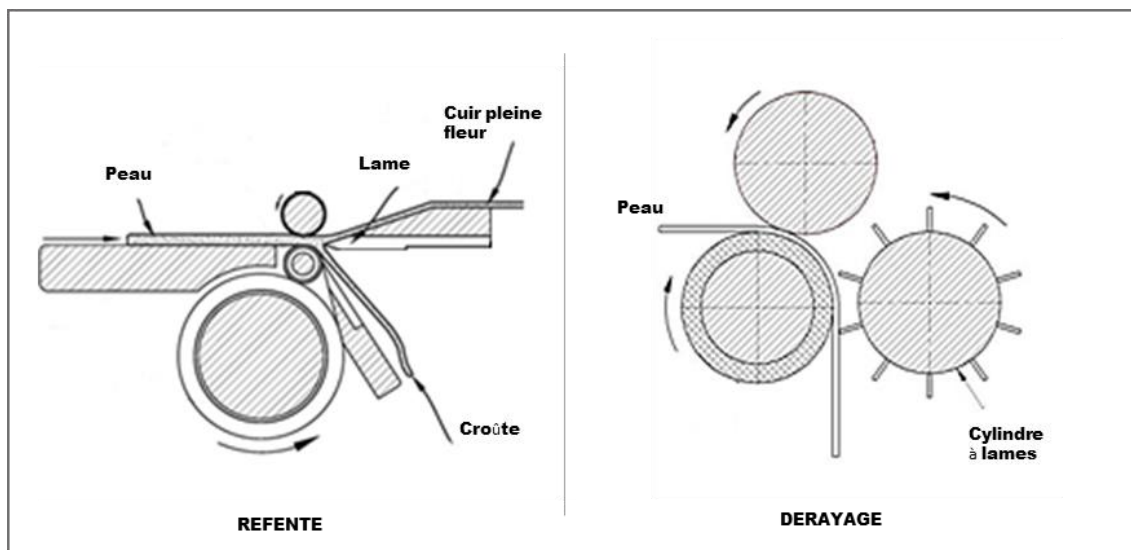


Figure 11 : Principe de la refente et du dérayage du cuir

Dans notre étude, nous nous intéressons aux cuirs destinés à la maroquinerie, avec une épaisseur finale comprise entre 1,2 et 2,2 mm (cuir sec fini). Les épaisseurs 1,2 mm (A), 1,4 mm (B) et 2,2 mm (C) seront étudiées. Les peaux suivent un processus optimisé, où :

- La matière première utilisée (catégorie de poids) est liée à l'épaisseur souhaitée.
- La refente en tripe est réalisée de manière à permettre une seconde refente après tannage, suivie d'un dérayage.
- La masse des peaux avant tannage est constante entre les différents types de tannage, comme le confirment les données collectées auprès des tanneries partenaires.
- La croûte obtenue après tannage est valorisée dès qu'elle atteint une épaisseur suffisante, sa masse étant déduite de la valeur retenue, répartissant ainsi l'impact environnemental du tannage entre pleine fleur et croûte.
- Les peaux déchaulées contiennent en moyenne 70 % d'eau avant tannage.

L’opération de corroyage quant à elle, influence directement l’épaisseur finale en raison du gonflement provoqué par certains tanins, notamment les tanins végétaux. Ainsi, la refente et le dérayage sont ajustés en fonction du type de corroyage pour garantir l’épaisseur cible. Par conséquent, la masse des peaux avant corroyage varie selon la formulation appliquée. Une partie de ces valeurs a été obtenue à partir de données industrielles (indiquées en gras dans le tableau 11), tandis que les autres ont été extrapolées théoriquement en appliquant un rapport de proportionnalité entre la masse et le type de tannage (valeurs en italique). Des mesures des cuirs après essorage ont permis de déterminer une quantité d’eau moyenne de 45 % en wet-blue et wet-white. Les différentes étapes de mise à l’épaisseur selon l’épaisseur finale et le tannage/corroyage sont détaillées dans la figure 12.

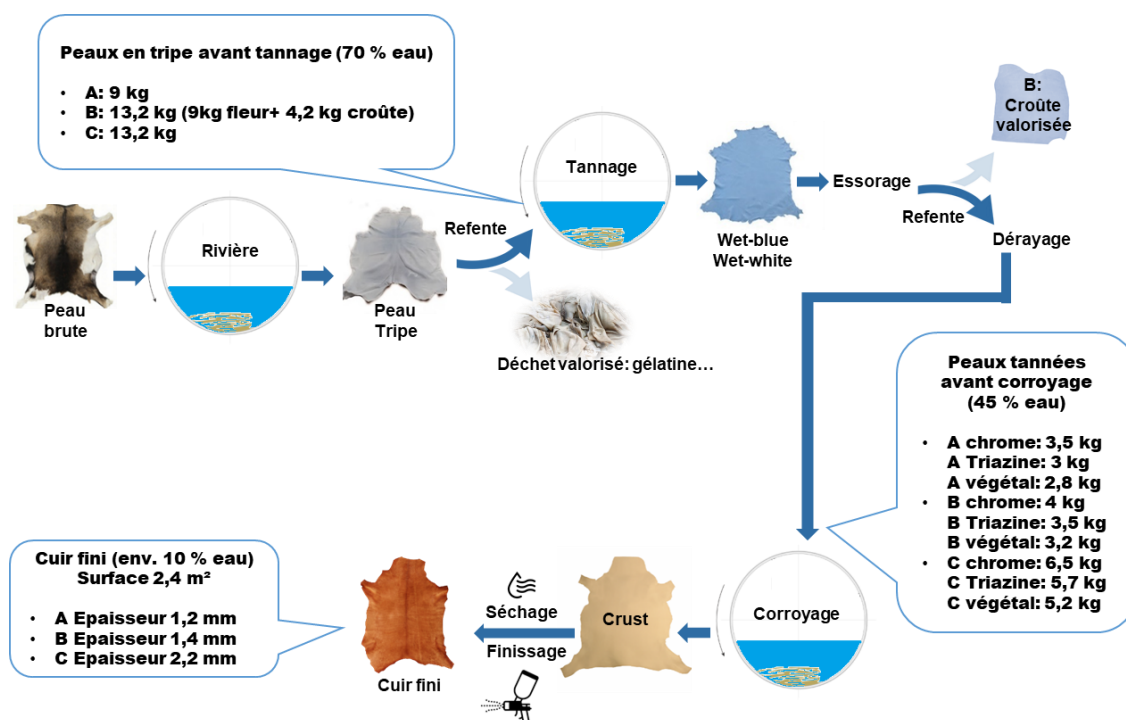


Figure 12 : Procédé de mise à l’épaisseur des peaux depuis la rivière jusqu’au cuir fini.

N°	Type de bovin	Article fini		Masse avant tannage en kg	Masse avant corroyage en kg		
		Surface en m ²	Epaisseur en mm		Chrome	Triazine	Végétal
A	Veau (peau)	2,4	1,2	9 (croûte non valorisée)	3,5	3	2,8
B	Veau (peau)	2,4	1,4	9 (croûte valorisée déduite)	4	3,5	3,2
C	Gros bovin (bande)	2,4	2,2	13.2 (croûte non valorisée)	6,5	5,7	5,2

Tableau 11 : Masses et surfaces définis pour la simulation des différentes épaisseurs. Les valeurs en gras sont issues de données industrielles, tandis que celles en italiques ont été extrapolées en appliquant un rapport de proportionnalité entre la masse et le type de tannage.

Bien que ces valeurs soient issues de mesures industrielles, plusieurs facteurs peuvent influencer les masses retenues dans une analyse plus large :

- Densité de la peau : Elle varie selon la race, l’âge du bovin et les traitements appliqués. Dans notre cas, une densité moyenne de 0,75 g/cm³ (cuir sec) a été mesurée avant corroyage sur les cuirs tannés au chrome.

- Teneur en eau avant corroyage : Elle dépend de l'essorage et du stockage des peaux wet-blue/wet-white. Suite à des séries de mesures, les masses retenues pour l'étude incluent 45 % d'eau mais des variations de 30 à 50 % ont été constatées.
- Gestion des coproduits et des déchets : La valorisation des croûtes en wet-blue/wet-white n'est pas systématique. Son impact sur l'ACV dépend donc des pratiques de chaque tannerie. En effet dans le cas d'une croûte non valorisée, la totalité de la masse de la peau avant tannage sera prise en considération pour le calcul d'impact.

ii. Définition des autres paramètres

Afin d'isoler l'influence de l'épaisseur, seule l'analyse du sous-processus « bain » (eau, produits chimiques et leur transport) est menée. En effet, les consommations énergétiques dépendent à la fois des équipements et de la masse de cuir traitée, ce qui rend difficile leur extrapolation dans la simulation. Le sous-processus « bain » représentant entre 86 % et 89 % de l'impact total des étapes de tannage/corroyage en milieu industriel, cette approche reste pleinement pertinente. Les formulations issues de la tannerie 1 sont utilisées pour le tannage à la triazine et au chrome, tandis que celles de la tannerie 2 servent pour le tannage végétal. Ainsi, pour chaque type de tannage, les trois épaisseurs étudiées font l'objet d'une ACV, permettant leur comparaison.

III.2.2 Résultats de l'analyse

L'analyse comparative de l'impact global par épaisseur (cf. figure 13) montre que, logiquement, l'impact environnemental en μ points augmente avec l'épaisseur du cuir, quel que soit le type de tannage/corroyage. Cet effet est directement lié à l'augmentation de la consommation de produits chimiques nécessaire pour traiter un cuir plus épais.

À épaisseur équivalente, le cuir tanné au chrome présente systématiquement l'impact environnemental le plus faible. L'écart entre le tannage chrome et les autres tannages reste relativement constant, indépendamment de l'épaisseur. En revanche, la différence entre les tannages triazine et végétal est plus faible. Ces observations sont cohérentes avec les conclusions de la partie 3, qui comparait les impacts environnementaux mesurés sur sites industriels pour des épaisseurs équivalentes.

L'analyse graphique suggère une relation linéaire entre l'épaisseur du cuir et son impact environnemental entre 1,2 mm à 2,2 mm. Toutefois, étant donné le nombre limité de points de mesure, une validation expérimentale supplémentaire serait nécessaire pour confirmer cette tendance et s'assurer de l'absence de variations non linéaires. Les résultats de la régression linéaire, présentés dans le tableau 12, montrent un excellent ajustement des données, avec des coefficients de détermination R^2 très proches de 1 pour les trois types de tannage/corroyage. Cela indique que, dans cette plage d'épaisseurs, une approximation linéaire est pertinente. La pente représente l'augmentation de l'impact en μ points par mm supplémentaire. On observe que la pente du tannage chrome est plus faible que celles du triazine et du végétal, ce qui signifie que son impact environnemental croît moins rapidement avec l'épaisseur.

	Pente (μ point/mm d'épaisseur de cuir)	Ordonnée à l'origine (μ point pour 1 m ² de cuir fini)	R ² Coefficient de détermination
Chrome	226,8	78,66	0,9999
Triazine	287,63	60,62	0,9981
Végétal	256,18	139,69	0,9994

Tableau 12 : Résultats de la régression linéaire pour la simulation des différentes épaisseurs.

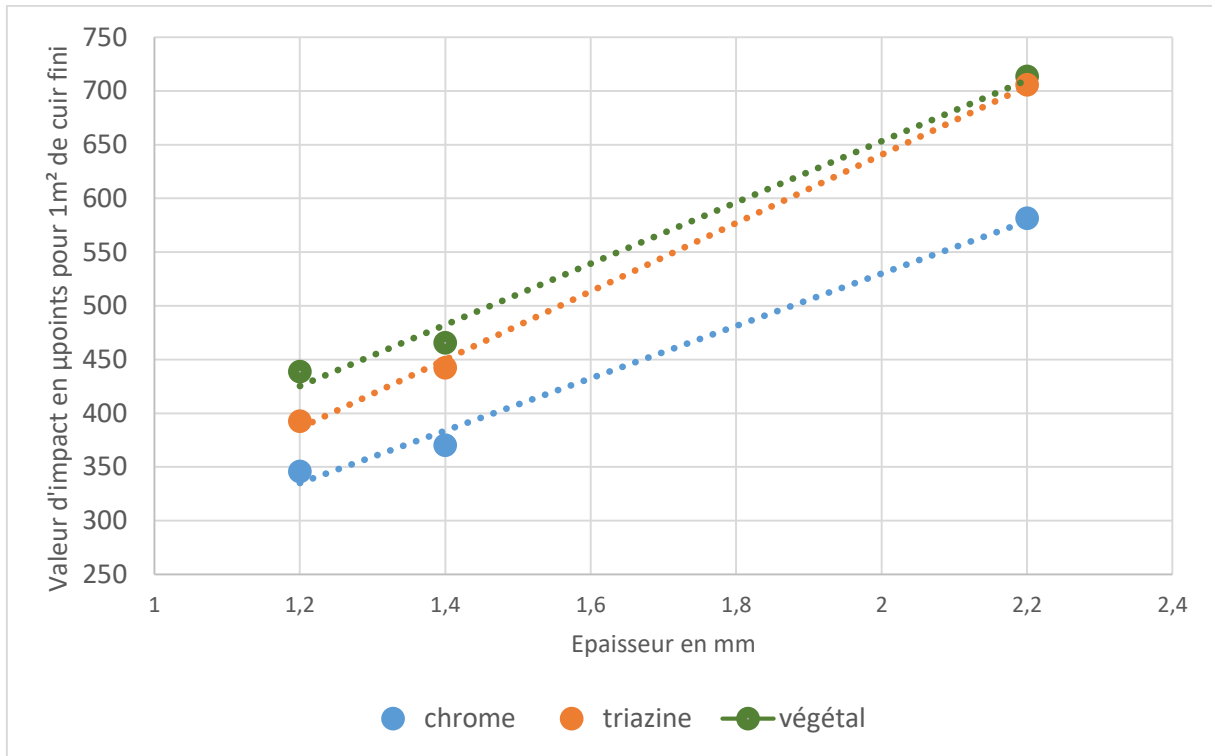


Figure 13 : Impacts en µPt des bains pour les différentes épaisseurs par tannages/corroyages pour 1 m² de cuir fini.

Bien que la tendance linéaire soit bien ajustée dans cet intervalle, la prudence est de mise. Certains paramètres peuvent influencer cette relation et potentiellement introduire des variations non linéaires. Parmi ces facteurs, on peut citer :

- La catégorie de poids des peaux brutes.
- La refente en tripe : elle modifie l'épaisseur réelle traitée au tannage, influençant la quantité de produits utilisés.
- La valorisation de la refente sur cuir tanné : si la refente n'est pas valorisée, l'ensemble de l'impact du tannage est imputé uniquement au cuir fini.
- La quantité d'eau dans la peau avant tannage et avant corroyage qui dépendent de l'essorage et du stockage.

Dans le cadre de cette simulation, un process optimisé a été choisi, minimisant ces effets. Cependant, une étude plus approfondie, intégrant plusieurs scénarii de production, permettrait d'évaluer l'influence réelle de ces paramètres. À l'inverse de cette simulation, le cas le plus défavorable résulterait de la combinaison de ces trois facteurs :

- Une peau brute surdimensionnée, impliquant une quantité initiale de matière trop importante par rapport à l'épaisseur finale recherchée.
- Une refente en tripe insuffisante, laissant une épaisseur encore trop élevée lors du tannage et augmentant la consommation de produits chimiques.
- Une refente sur cuir tanné non valorisée, la totalité des impacts sont ainsi imputés au seul cuir fini.

Ce scénario augmenterait l'impact environnemental du m² de cuir fini, en raison d'une utilisation inefficace des matières et des produits chimiques. Ainsi, lorsqu'on compare plusieurs technologies, il est primordial de travailler à process constant, en particulier lorsqu'il s'agit d'extrapoler les impacts

environnementaux à différentes épaisseurs. Une comparaison biaisée risquerait d'induire des conclusions erronées sur l'empreinte réelle des différentes solutions technologiques.

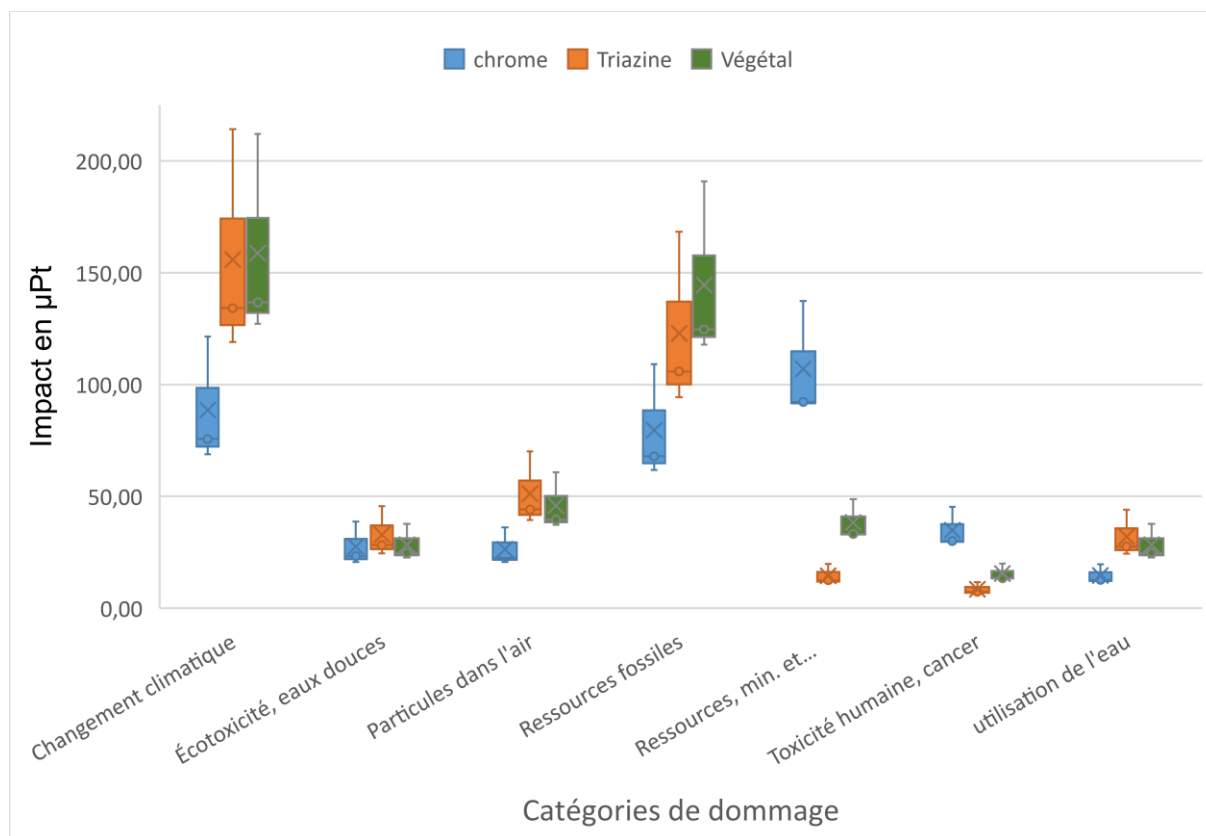


Figure 14 : Impacts en µPt des bains par catégories de dommage incluant les différentes épaisseurs par tannages/corroyages pour 1 m² de cuir fini.

L'analyse des résultats sur l'ensemble des épaisseurs étudiées (cf. figure 14) met en évidence la difficulté d'évaluer un tannage par rapport à un autre sans tenir compte de l'épaisseur du cuir fini. Le tannage au chrome se distingue toujours défavorablement en ce qui concerne l'utilisation des ressources minérales et la toxicité humaine, cancer, où ses impacts sont nettement supérieurs aux autres méthodes dans toute l'intervalle d'épaisseurs étudié. Cependant, pour des enjeux environnementaux majeurs tels que le changement climatique et la consommation de ressources fossiles, les différences entre tannages sont plus complexes à interpréter, la variabilité des résultats due à l'épaisseur peuvent modifier la hiérarchie des impacts.

Ainsi, une comparaison pertinente des technologies de tannage nécessite d'intégrer une approche prenant en compte l'épaisseur du cuir fini, afin d'éviter des conclusions biaisées.

III.2.3 Influence du choix d'épaisseur sur l'impact environnemental : unité fonctionnelle et optimisation des procédé

L'analyse a montré que l'augmentation de l'épaisseur du cuir entraîne une hausse linéaire des impacts environnementaux. Toutefois, la manière dont ces impacts sont rapportés influence également leur interprétation. Dans cette étude, les résultats sont exprimés en µPt par m² de cuir fini, ce qui correspond à l'unité fonctionnelle la plus pertinente dans l'industrie. Le cuir étant vendu et utilisé en fonction de sa surface, cette approche permet de comparer directement les différentes technologies sur leur impact à l'échelle des produits finis.

Une autre approche consisterait à ramener l'impact environnemental au kg de cuir traité, ce qui pourrait sembler plus juste d'un point de vue strictement physique et chimique. Cette méthodologie mettrait mieux en évidence les différences de densité entre cuirs et l'influence des gonflements liés aux types de tannage. Toutefois, cela ne refléterait pas la réalité des usages industriels : un maroquinier achète son cuir en fonction de la surface nécessaire pour fabriquer son produit, et non en fonction de la masse du matériau. Ainsi, choisir une épaisseur de cuir plus faible est un levier direct pour réduire son empreinte environnementale, car cela diminue proportionnellement la consommation de produits chimiques et d'eau. Cependant, cette approche ne peut être pertinente que si le procédé est bien optimisé. En effet, si la réduction de l'épaisseur résulte d'une mise en déchets non valorisée d'une grande partie de la matière traitée en tannerie, le gain environnemental peut être annulé voire inversé.

III.3. Influence des formulations sur les résultats d'ACV

III.3.1 Définition des paramètres de l'analyse

Afin de quantifier l'impact des formulations sur les résultats de l'ACV, toutes les formulations de l'étude vont être analysées en fixant tous les autres paramètres, notamment l'épaisseur. Un cuir fini de 1,4 mm sera retenu avec les masses de peaux associées (cf. tableau 11, ligne B). Comme précédemment, et afin d'isoler l'influence des formulations, seule l'analyse du sous-processus « bain » (eau, produits chimiques et leur transport) sera menée. Ainsi sera étudié l'ensemble des formules représentées dans le tableau 7.

III.3.2 Résultats de l'analyse

L'analyse des impacts environnementaux globaux (cf. figure 15) met en évidence plusieurs éléments clés :

- Une variabilité plus faible que celle observée entre sites sans prise en compte de l'épaisseur (cf. figure 9), ce qui confirme l'impact déterminant de l'épaisseur sur les résultats.
- Une variabilité toujours présente entre les formules utilisées, aussi bien au niveau du tannage que du corroyage, avec parfois des écarts significatifs. Ces résultats montrent qu'il n'est pas possible d'établir une hiérarchie stricte entre les technologies de tannage d'un point de vue environnemental sans prendre en compte les spécificités des procédés industriels appliqués sur chaque site.

Évaluation des écarts observés par tannage :

Chrome : Le tannage varie de +42,7 % entre la formule la plus favorable et la plus impactante, principalement en raison des différences de quantité du tanin chromé utilisé. Le corroyage varie de +25,4 %, un écart significatif mais inférieur à celui du tannage, ce qui s'explique par l'ajout ou non d'un tanin chromé en corroyage et les choix de tanins synthétiques différents.

Triazine : Le tannage présente une variation de +23,8 %, mais c'est surtout le corroyage qui domine l'impact global. Sa variation est plus faible (+5,3 %), et les écarts sont principalement dus aux différences de tanins utilisés, comme détaillé en paragraphe II.4.2.

Végétal : Le tannage est presque constant (+1,8 %), et le corroyage présente une variabilité modérée de +10,2 %. Cet écart réduit s'explique par des formules relativement homogènes entre le site industriel et le laboratoire (cf. paragraphe II.5.2).

Les écarts plus faibles observés pour le triazine et le végétal sont principalement dus au nombre limité de données disponibles sur ces technologies. En effet, un seul site industriel a été étudié pour chacun d'eux, en comparaison avec des formules développées en laboratoire. Une étude plus large sur plusieurs

sites industriels permettrait probablement d'observer une plus grande diversité des pratiques et des écarts plus marqués. Pour le chrome, l'écart total observé est sans doute plus représentatif de la variabilité réelle que l'on retrouve entre différentes tanneries. Ainsi en combinant les effets du tannage et du corroyage, l'impact environnemental global du cuir au chrome peut varier jusqu'à 34,4 % en fonction des formulations utilisées d'un site à un autre.

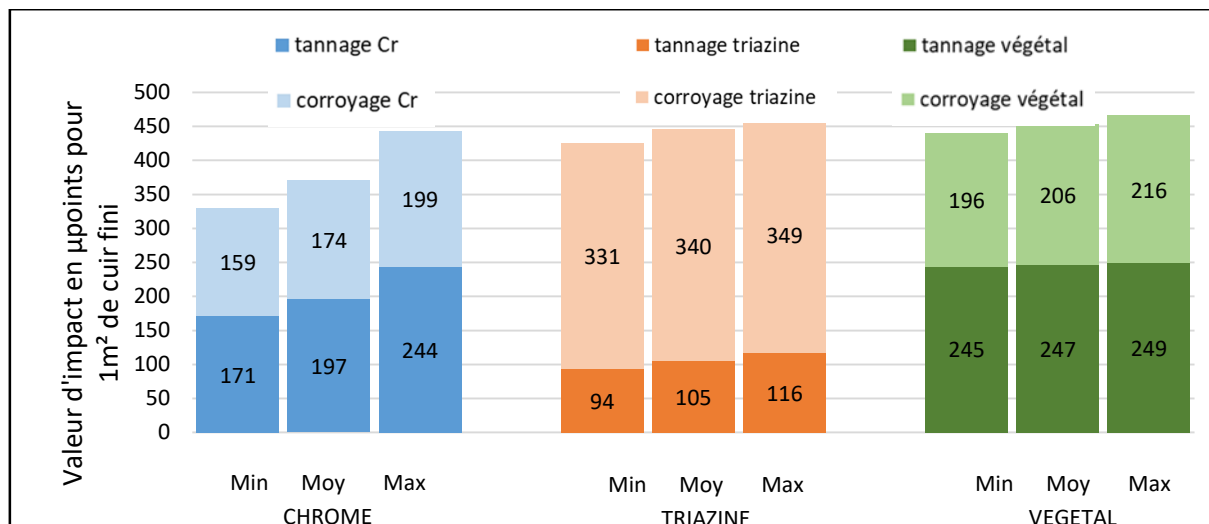


Figure 15 : Impacts en µPt des bains pour les différents tannages/corroyages pour 1 m² de cuir fini, épaisseur 1,4 mm.

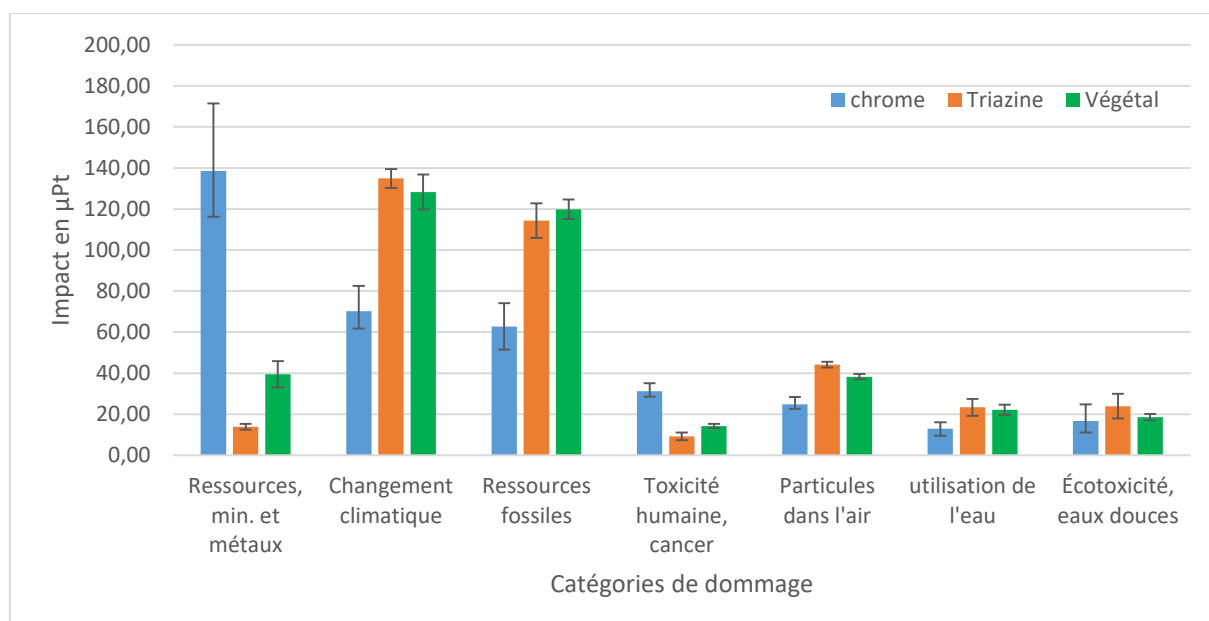


Figure 16 : Moyenne en µPt par catégorie d'impact avec incertitudes (représentées par les mini et maxi obtenus suivant les formules) pour les « bains » de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini épaisseur 1,4 mm.

Si l'on analyse les résultats par catégories d'impact (cf. figure 16), les tendances observées lors de l'analyse site par site (partie 3) sont confirmées :

- Le chrome présente un avantage sur l'empreinte carbone, les ressources fossiles et les particules dans l'air, mais un impact plus fort sur les ressources minérales et la toxicité humaine.

- Pour les autres impacts, aucune tendance nette ne se dégage, ce qui complique la comparaison entre technologies.

Ces résultats soulignent l'importance de la variabilité des formules industrielles dans l'évaluation des impacts environnementaux. Les écarts observés entre sites montrent qu'il est impossible de généraliser un impact global par technologie sans tenir compte des spécificités des formulations utilisées sur chaque site. Toutefois, certaines tendances restent observables et permettent une généralisation des résultats pour certains impacts environnementaux. Néanmoins, les technologies végétal et triazine ne peuvent pas être clairement départagées.

III.4. Influence de l'échelle de production (laboratoire vs industriel)

III.4.1 Définition des paramètres de l'analyse

Afin de quantifier l'impact de l'échelle de production, l'ensemble des processus sont analysés mais les formulations par tannage et l'épaisseur seront fixés à l'identique sur tous les sites. Un cuir fini de 1,4 mm est retenu avec les masses de peaux associées (cf. tableau 11, ligne B). Les formulations issues de la tannerie 1 sont utilisées pour le tannage à la triazine et au chrome, tandis que celles de la tannerie 2 servent pour le tannage végétal. La variabilité est mesurée entre l'ensemble des sites de production sur tous les autres paramètres : énergie de process, énergie & eau technique, opérations mécaniques et traitement des effluents (volume traité en fonction des formulations définies).

III.4.2 Analyse des résultats

A épaisseur et formule équivalente, on constate que les principaux écarts entre laboratoire et sites industriels proviennent de la consommation d'énergie (cf. figures 17,18 et 19).

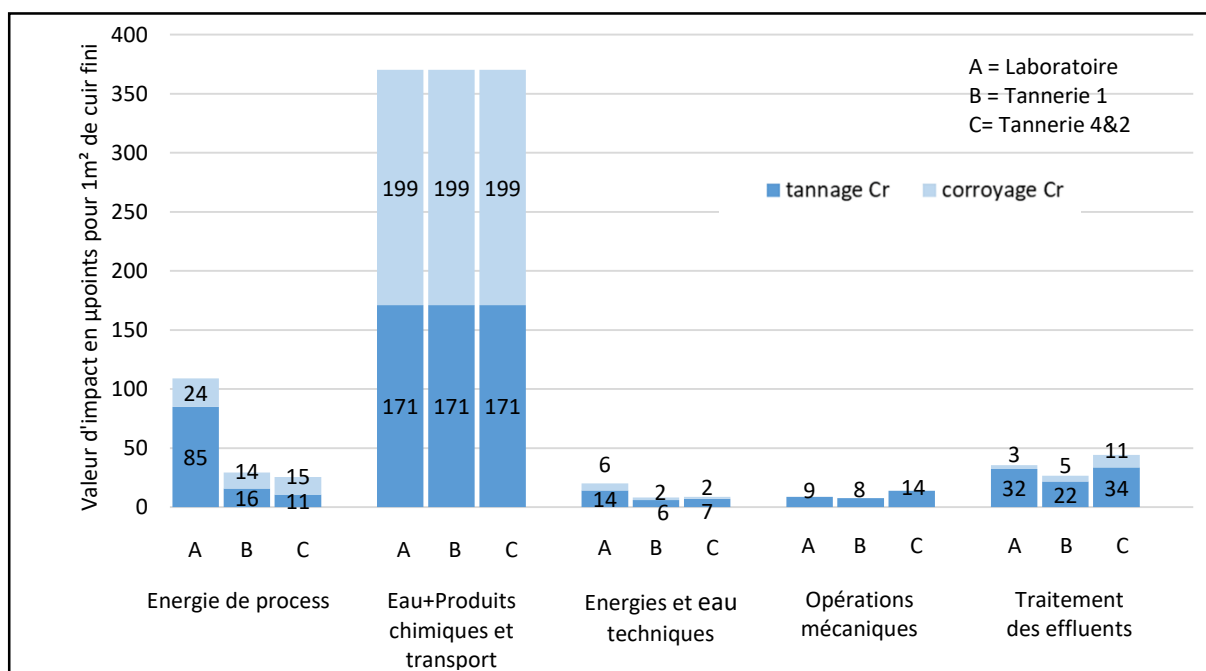


Figure 17 : Impacts en µPt par sous-processus pour le tannage/crocodile chrome pour 1 m² de cuir fini, épaisseur 1,4 mm à formule constante.

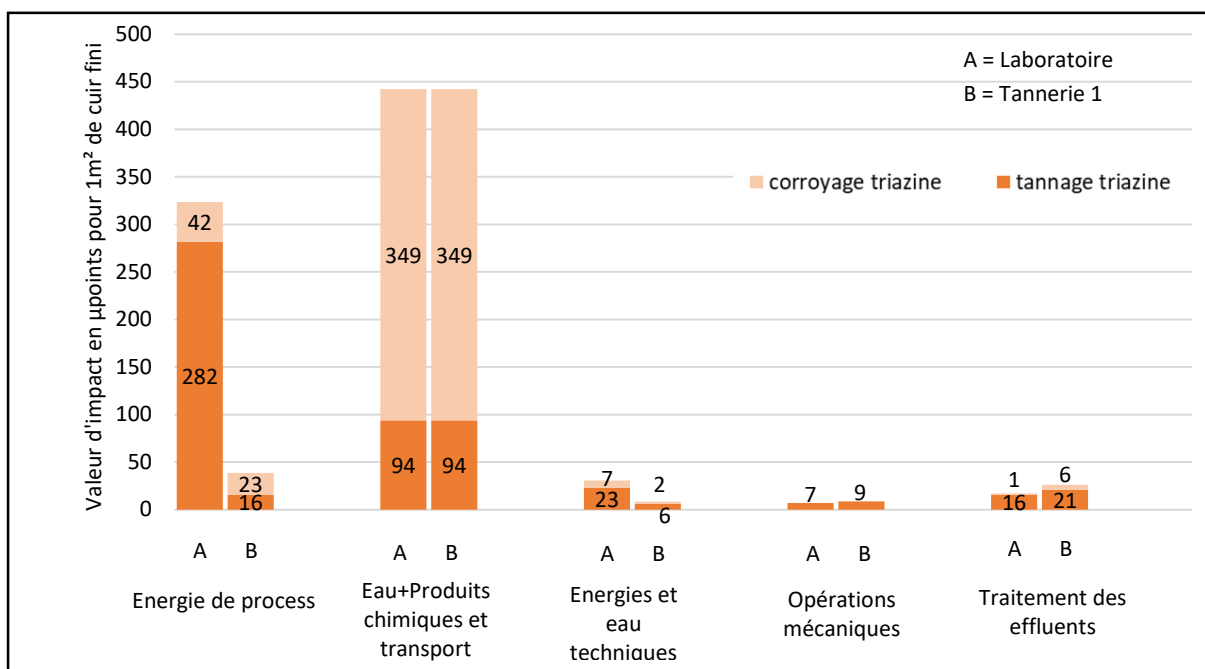


Figure 18 : Impacts en µPt par sous-processus pour le tannage/corroyage Triazine pour 1 m² de cuir fini, épaisseur 1,4 mm à formule constante.

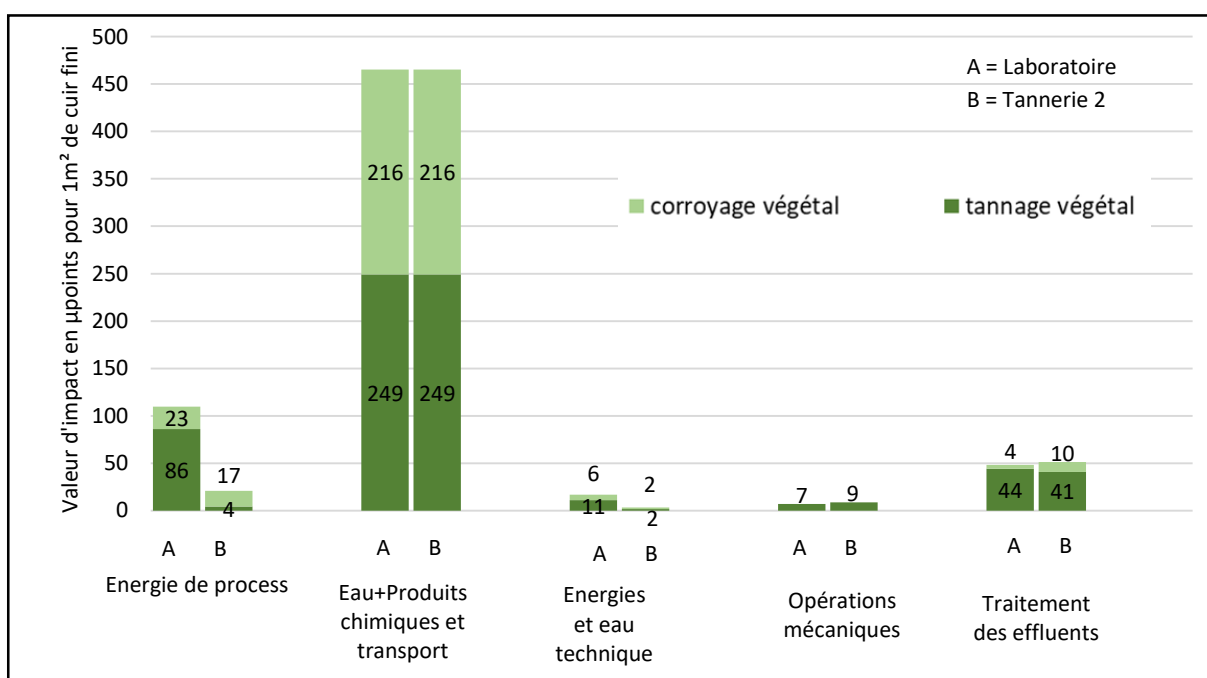


Figure 19 : Impacts en µPt par sous-processus pour le tannage/corroyage Végétal pour 1 m² de cuir fini, épaisseur 1,4 mm à formule constante.

Ceci confirme la conclusion du chapitre II : les essais réalisés en laboratoire, restent difficilement représentatifs des conditions industrielles sur le plan énergétique, les équipements de laboratoire ne reproduisent pas les optimisations liées à l'échelle de production. En revanche, à épaisseur et formule constante, il est possible de quantifier ces écarts sur l'écart global et sur les principales catégories de dommage. De même, pour le chrome, où plusieurs tanneries ont été étudiées, il est possible de quantifier l'écart entre sites industriels (cf. Figure 20).

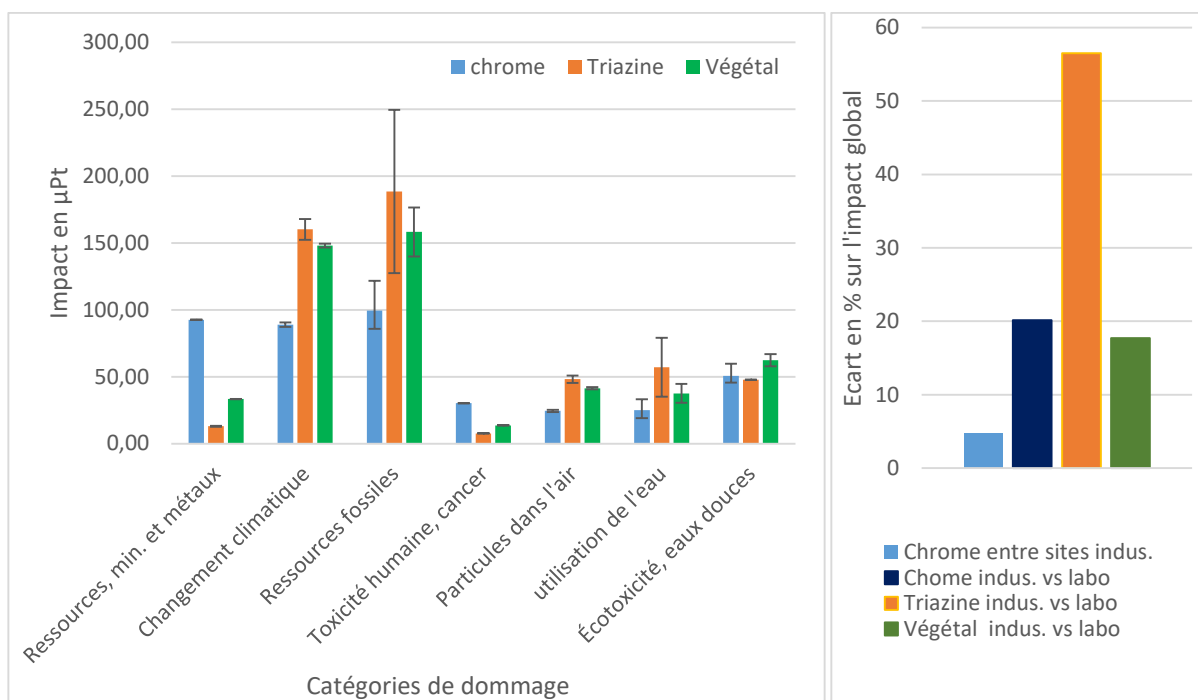


Figure 20 : Moyenne en μPt par catégorie d'impact avec incertitudes (représentées par les mini et maxi obtenus suivant les sites de production) et Écarts en % pour les différents procédés de tannage/corroyage pour 1 m^2 de cuir fini épaisseur $1,4 \text{ mm}$ à formule constante.

L'écart sur l'impact global entre sites industriels (tannage chrome) est relativement faible (4,7 %), alors qu'il est très important pour les écarts laboratoire/site industriel (20,2 % pour le chrome, 56,5 % pour la triazine, 17,7 % pour le végétal). Cela confirme que les processus industriels sont bien optimisés et plutôt homogènes au contraire du laboratoire. Le process à la triazine est d'autant plus impacté car ce tannage nécessite le maintien en température du foulon.

Les différences majeures entre laboratoire et sites industriels sont principalement dues à la consommation d'énergie électrique au laboratoire. Celle-ci va ainsi impactée particulièrement certaines des catégories de dommages retenues pour l'étude :

- Utilisation des ressources fossiles : lié au mix énergétique qui contient du gaz et/ou du charbon.
- L'utilisation de l'eau (due à l'origine nucléaire de l'électricité : consommation indirecte d'eau pour le refroidissement des centrales.)
- Le changement climatique (CO_2 indirect)

Ceci est à mettre en relation directement avec l'impact de 1 MJ d'électricité (mix français) retenu pour l'étude (cf. tableau 13).

Catégorie de dommages	Impact en μPt	Catégorie de dommages	Impact en μPt
Total	7,83	Total	7,83
Ressources fossiles	3,15	Eutrophisation terrestre	0,04
Rayonnement ionisant	2,40	Eutrophisation marine	0,03
Utilisation de l'eau	1,09	Ressources, minéraux et métaux	0,02
Changement climatique	0,71	Toxicité humaine, cancer	0,01
Particules dans l'air	0,14	Toxicité humaine, non cancérigène	9,27E-03
Acidification	0,10	Eutrophisation, eaux douces	8,52E-04
Formation d'ozone photochimique	0,07	Appauvrissement de la couche d'ozone	2,55E-04
Écotoxicité, eaux douces	0,05	Utilisation des terres	1,32E-04

Tableau 13 : Impacts en μPt par catégorie de dommage pour 1 MJ d'électricité, mix français (EF3.1).

Il est intéressant de se poser la question des écarts potentiels entre différentes zones géographiques. En fixant les consommations énergétiques par m² de cuir au chrome fini et en faisant uniquement varier les facteurs d'impact en fonction du mix énergétique propre à chaque pays (France, Chine, Brésil), l'écart maximal observé sur l'impact global reste limité à 2,5 %. De même, l'écart sur l'empreinte carbone ("changement climatique") ne dépasse pas 5.7 % (cf. figure 21). Cela confirme que, dans les conditions étudiées, la variation du mix énergétique national (électrique et thermique gaz) a une influence relativement faible par rapport aux autres sources de variabilité.

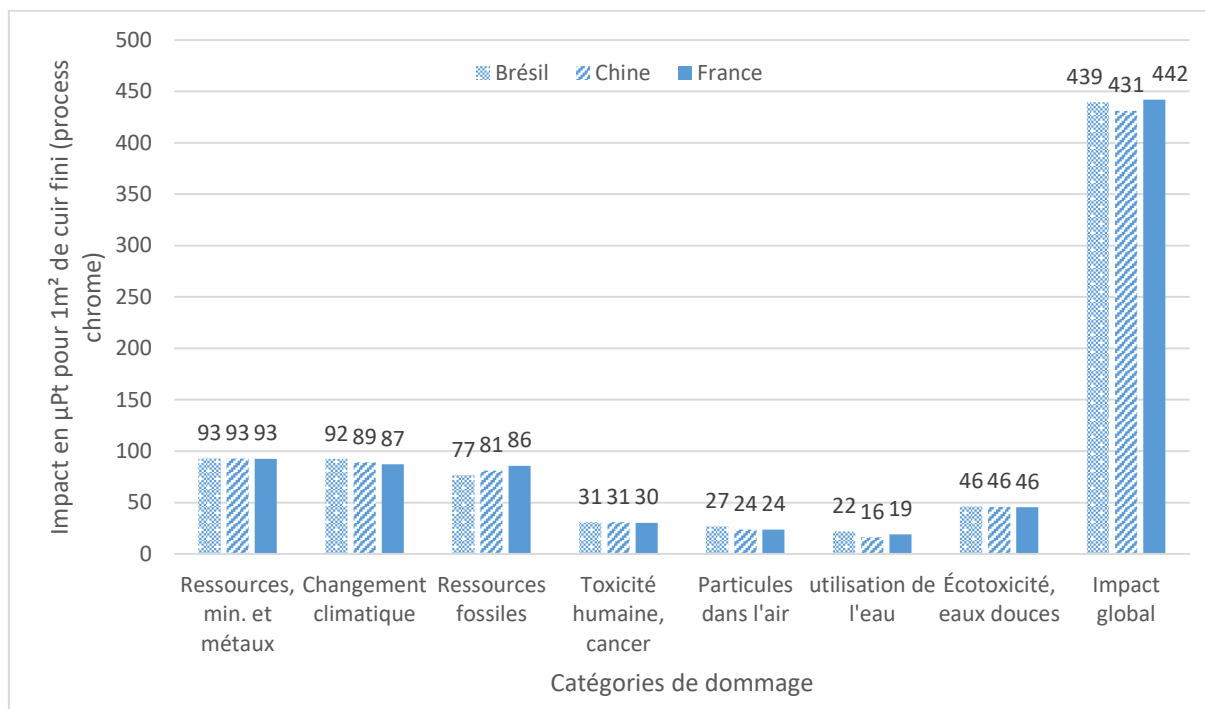


Figure 21 : Impact en µPt par catégorie pour 1 m² de cuir chrome fini épaisseur 1,4 mm à formule constante, suivant les mix énergétiques brésilien, chinois et français.

En revanche, il convient de rappeler que cette simulation repose sur des hypothèses de ratios gaz/électricité constants entre les pays. Dans la réalité industrielle, des écarts plus importants pourraient apparaître en fonction de l'équipement des tanneries (efficacité énergétique des foulons) et de la source d'énergie thermique utilisée. Ce constat prolonge les observations faites précédemment entre laboratoire et sites industriels : l'équipement et l'échelle de production influencent fortement la consommation énergétique et donc les impacts environnementaux. De plus, comme l'ont montré Rivela et al. (8), l'utilisation d'équipements anciens ou moins performants ou d'une énergie primaire plus polluante, fréquente dans certains pays, constitue un facteur majeur d'augmentation des impacts environnementaux. Ainsi, cela peut induire des écarts significatifs entre sites de production, bien plus que la seule variation du mix énergétique national.

Toutefois, pour revenir au cadre de cette étude, en raison de la variabilité observée entre sites, il n'est pas possible de conclure sur le bénéfice d'un tannage par rapport à un autre sur les catégories des ressources fossiles et de l'utilisation de l'eau. En revanche, certaines conclusions observées lors du chapitre II restent valables : le chrome présente un avantage sur l'empreinte carbone, mais un impact plus fort sur les ressources minérales et la toxicité humaine ; il n'est pas possible de différencier les procédés triazine et végétal sur la plupart des impacts.

III.5. Synthèse sur l'impact de l'épaisseur du cuir fini, de la variabilité des formules et du site de production sur les résultats d'ACV.

L'analyse de sensibilité a mis en évidence l'influence déterminante de l'épaisseur du cuir et de la variabilité des formulations chimiques sur les impacts environnementaux. Ces deux facteurs jouent un rôle majeur car ils affectent directement la consommation de produits chimiques et d'eau dans le bain, qui représente plus de 86 % des impacts globaux des procédés industriels de tannage/corroyage. Ainsi, toute variation d'épaisseur ou de formulation se traduit mécaniquement par une modification des flux entrant dans le bain, ce qui explique leur importance dans l'analyse des résultats.

L'épaisseur du cuir est le facteur le plus structurant, influençant directement la consommation de produits chimiques et d'eau. L'importance de l'épaisseur est d'ailleurs soulignée dans les règles PEFCR cuir (9), qui imposent de la documenter systématiquement pour garantir la représentativité des résultats environnementaux. Dans cette étude, la relation entre l'épaisseur et les impacts environnementaux observés est quasi-linéaire dans l'intervalle étudié (1,2 mm à 2,2 mm). Ce résultat est cohérent avec l'étude de Chenk et al. (6), qui ont montré que l'augmentation de l'épaisseur du cuir fini entraînait une hausse proportionnelle de l'empreinte carbone, en lien avec l'accroissement de la consommation de produits chimiques et d'énergie tout au long du processus de fabrication. Toutefois, leur analyse était centrée exclusivement sur le changement climatique, tandis que la présente étude s'inscrit dans une approche multicritères, intégrant également des impacts tels que la toxicité humaine ou l'utilisation des ressources. Cette linéarité permet d'extrapoler les impacts à d'autres épaisseurs, sous réserve que le procédé soit optimisé, notamment en ce qui concerne la gestion des déchets (croûte valorisée, etc...). Dans le cas contraire, une mise en déchet non valorisée d'une partie importante de la matière initiale pourrait fausser l'extrapolation et conduire à une surestimation des gains environnementaux liés à une réduction d'épaisseur.

La variabilité des formulations de tannage et de corroyage introduit également des écarts notables. Dans le cas du chrome, l'impact environnemental global du processus « bain » peut varier jusqu'à 34,4 % selon la formule appliquée. Cette observation rejoint les conclusions de Pasquale et al. (10), qui mettent en évidence l'impact majeur des différences de formulations chimiques sur les résultats environnementaux du cuir. Toutefois, contrairement à leur recommandation de tendre vers une standardisation des procédés, il apparaît que la richesse et la diversité des formulations, essentielles à la variété des articles en cuir, doivent être préservées. De plus, une telle standardisation serait irréaliste en pratique, tant la variabilité des formulations est inhérente aux spécificités techniques, esthétiques et fonctionnelles exigées dans les différentes applications du cuir. L'enjeu n'est donc pas d'effacer cette variabilité, mais de la considérer systématiquement et explicitement dans toute Analyse du Cycle de Vie pour assurer la robustesse des comparaisons. Cette conclusion est également corroborée par l'étude Green Deal Leather portée par COTANCE* (11), avec le soutien de la Commission Européenne, qui souligne que les différences de formulations chimiques entre tanneries européennes sont l'un des principaux facteurs de variabilité des impacts environnementaux du cuir, avec des écarts d'empreinte carbone atteignant jusqu'à 40 % entre sites pour des cuirs de caractéristiques comparables, notamment en termes d'épaisseur. Pour les autres tannages, la variabilité est plus limitée, notamment en raison du nombre réduit de sites étudiés pour la triazine et le végétal. Toutefois, même si ces écarts restent significatifs, ils ne modifient pas fondamentalement les tendances générales observées entre technologies. Il faut toutefois rappeler que cette étude ne s'intéresse qu'à des cuirs destinés à la maroquinerie, ce qui limite également les variabilités.

L'échelle de production constitue un autre facteur influençant les résultats d'ACV, bien que son impact doive être relativisé par rapport à celui du bain. L'écart entre sites industriels, à épaisseur et formulation constantes, reste modéré, traduisant une optimisation globale des procédés et une homogénéité des pratiques à cette échelle, en considérant que les sites étudiés sont situés dans une zone géographique

restreinte (Europe occidentale). Ce constat est également étayé par l'étude de Notarnicola et al. (12), qui, en comparant des sites de production italiens et espagnols, ont mis en évidence que les principales sources de variabilité environnementale entre tanneries résident dans les différences de formulations chimiques, ainsi que, de manière plus secondaire, dans les pratiques énergétiques et les traitements des effluents.

En revanche, la comparaison entre laboratoire et industrie montre des écarts bien plus marqués, principalement dus aux consommations énergétiques spécifiques aux équipements de laboratoire, qui ne bénéficient pas des mêmes optimisations que les installations industrielles. Cette différence se répercute notamment sur des catégories comme l'utilisation des ressources fossiles et l'utilisation de l'eau, en raison des particularités du mix énergétique. Ce constat rejoint les observations de Bacardit et al. (13), qui soulignent que les résultats obtenus en laboratoire tendent à surestimer certains impacts environnementaux, notamment en raison de consommations énergétiques spécifiques et d'une moindre efficacité des procédés par rapport aux conditions industrielles optimisées.

En conclusion, cette analyse met en évidence l'importance de l'épaisseur et des formulations comme principales sources de variabilité des résultats d'ACV, du fait de leur impact direct sur le bain, qui est le principal poste contributif aux impacts environnementaux. Les écarts entre sites industriels doivent être interprétés avec prudence, bien que secondaires face aux variations induites par les choix de formulations et d'épaisseurs. Toutefois, l'écart entre laboratoire et industrie ne doit pas être négligé car il peut amplifier certains impacts en raison des spécificités énergétiques des équipements de laboratoire.

IV. Analyse de sensibilité : impact de l'espèce animale

Pour des raisons de confidentialité liées aux données ou partenaires concernés, le contenu de ce chapitre n'est pas publié.

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

V. Synthèse et recommandations

V.1. Synthèse des facteurs de variation des ACV et conclusions

Le tableau 15 reprend les écarts maximums constatés pour une même technologie en fonction des facteurs de variabilité identifiés tout au long de l'étude : l'utilisation de proxy, les écarts entre sites industriels, la diversité de formulations, les incertitudes des données secondaires (méthode de Monte-Carlo), la production en laboratoire comparée à un site industriel, l'épaisseur du cuir fini et l'espèce animale. Ces écarts ont été calculés sur l'impact global des procédés tannages+corroyages ainsi que sur l'empreinte carbone (changement climatique) total des procédés tannages+corroyages.

Facteur	Ecart max impact global %	Ecart max Empr. Carbone %	Observations sur la comparaison des 3 tannages/corroyages
Utilisation de proxy (cf. partie 3.II.5)	1,5	3,7	Ne modifie pas les résultats de l'ACV
Entre différents mix énergétiques (France/Chine/Brésil)	2,5	5,7	Ne modifie pas les résultats de l'ACV (à épaisseur, formules et équipement constant)
Entre sites industriels (Europe occidentale)	4,7	3,9	Ne modifie pas les résultats de l'ACV (à épaisseur et formules constantes)
Diversité de formulations	28,4	26,0	Chrome : avantage sur l'empreinte carbone, les ressources fossiles et les particules dans l'air, mais un impact plus fort sur les ressources minérales et la toxicité humaine. Les technologies végétal et triazine ne peuvent pas être clairement départagées.
Incertitudes données secondaires <i>Les catégories non interprétables par Monte Carlo (utilisation de l'eau...) n'ont pas été comptabilisées</i>	31,5	24,4	Chrome : avantage sur l'empreinte carbone, les ressources fossiles et les particules dans l'air, mais un impact plus fort sur les ressources minérales et la toxicité humaine. Les technologies végétal et triazine ne peuvent pas être clairement départagées.
Labo vs site indus.	56,5	10,2	Chrome : avantage sur l'empreinte carbone mais un impact plus fort sur les ressources minérales et la toxicité humaine. Les technologies végétal et triazine ne peuvent pas être clairement départagées.
Epaisseur cuir fini	66,0	62,5	Chrome : impact plus fort sur les ressources minérales et la toxicité humaine. Pour tous les autres impacts, aucun tannage ne peut être différencié sans distinction des épaisseurs.
Espèces animales	Non applicable		Aucune comparaison possible lié à la spécificité des espèces

Tableau 15 : Ecart maximum constatés en fonction des facteurs de variation identifiés.

Il en ressort tout d'abord l'impossibilité de transposer l'impact d'une technologie par rapport à une autre entre espèces animales différentes, en particuliers issus de taxa biologiquement distincts tels que mammifères, reptiles ou poissons.

Ensuite quel que soit les autres facteurs de variation, il est possible d'affirmer que le procédé au chrome a toujours un impact plus fort sur les ressources minérales et la toxicité humaine par rapport aux deux autres procédés organiques (triazine et végétal). De plus, aux vues des nombreuses variabilités, il est impossible de départager les tannages/corroyages triazine et végétal sur l'ensemble des impacts. Ceci

s'explique par une similarité de chimie entre ces deux procédés. En effet, contrairement au chrome, ils font appel majoritairement à des éléments organiques pétrosourcés et biosourcés.

L'épaisseur est un facteur de variation considérable. Toutefois, si celle-ci est identique dans la comparaison des technologies, et malgré les autres facteurs de variation, il apparaît que le procédé au chrome a moins d'impact sur le changement climatique, autrement dit une empreinte carbone plus basse que les autres technologies étudiées.

De même dans un contexte industriel (Europe occidentale) et à épaisseur constante, le procédé au chrome a un avantage sur les ressources fossiles et les particules dans l'air. Cet avantage est perdu au laboratoire à cause du matériel énergivore et serait certainement à nuancer dans une zone géographique avec un mix d'énergie privilégiant le gaz ou le charbon.

Dans cette étude, les écarts entre sites industriels de même zone géographique et sur le même périmètre article (maroquinerie de luxe) ne modifient pas significativement les résultats de l'ACV. Toutefois, afin de confirmer cette tendance, une étude plus large serait à mener sur un nombre plus important de sites.

Enfin, l'utilisation de proxys n'a que peu d'impact sur les résultats d'ACV. C'est finalement toutes les incertitudes cumulées liées aux données secondaires qui affectent davantage la robustesse des résultats.

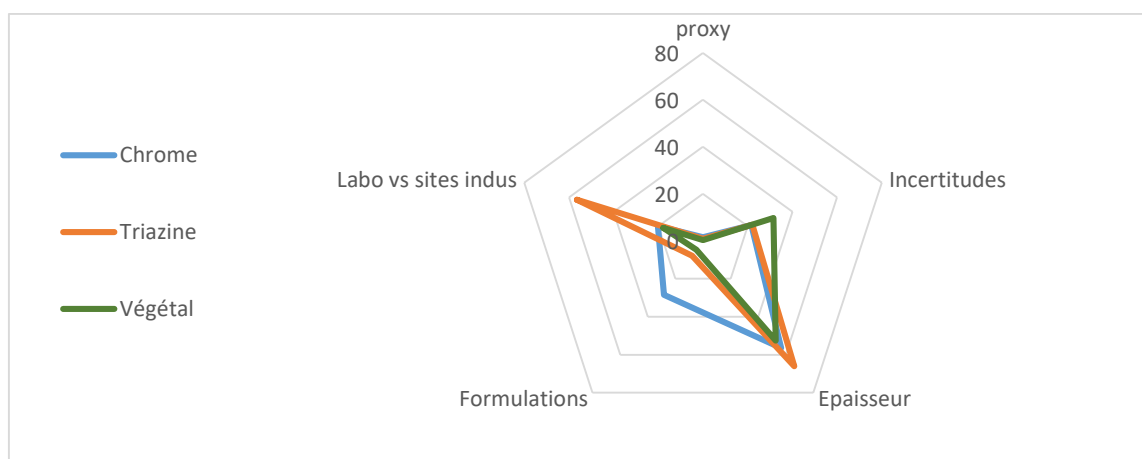


Figure 26 : Ecart maximal en % sur l'impact global de différents facteurs de variation pour les trois technologies de tannage/corroyage.

La figure 26 reprend ces résultats par technologie de tannage/corroyage. On note que l'épaisseur puis les incertitudes liées aux données secondaires sont les facteurs les plus importants quel que soit la technologie. L'écart laboratoire vs site industriel est particulièrement important pour la triazine car ce procédé fait appel spécifiquement à un apport supplémentaire d'énergie lors du procédé, qui est mal géré en laboratoire. L'écart entre formulations est surtout visible sur le procédé au chrome pour lequel plus de données sont disponibles, l'écart est donc également plus représentatif de la réalité industrielle.

Si certains facteurs de variation identifiés, tels que l'épaisseur du cuir, la variabilité des formulations chimiques ou les écarts entre sites industriels, ont déjà été abordés dans la littérature (6,8-13), notamment pour leur influence sur l'empreinte carbone, aucune étude à notre connaissance ne regroupe et ne hiérarchise de manière systématique les principaux paramètres de variabilité sur l'ensemble des catégories d'impact d'une ACV cuir. De même, aucune étude appliquée spécifiquement au cuir n'intègre à ce jour une évaluation quantitative des incertitudes par méthode de Monte Carlo. Cette approche renforce la robustesse méthodologique de l'analyse présentée ici et positionne cette étude dans un contexte d'innovation méthodologique pour l'évaluation environnementale du cuir. L'analyse montre que les incertitudes associées aux données secondaires constituent l'un des principaux facteurs de variabilité des résultats, soulignant l'importance de leur prise en compte systématique dans de futurs travaux pour fiabiliser davantage les comparaisons environnementales entre procédés de tannage.

V.2. Recommandations

V.2.1 Recommandations générales pour une ACV du procédé de tannage du cuir

Ces recommandations visent à garantir la cohérence, la robustesse et la transparence des ACV réalisées sur les procédés de tannage du cuir, quelles que soient les technologies étudiées. Les études précédentes centrées sur le tannage/corroyage (excluant l'amont) ont mis en évidence que plus de 80 % de l'impact environnemental global est dû aux produits chimiques utilisés durant le procédé. Il est donc essentiel d'être particulièrement vigilant sur tous les facteurs pouvant entraîner une variation de ces éléments :

Séparer clairement l'impact du procédé de fabrication du cuir de l'impact de l'amont lié à l'élevage : Afin de concentrer l'analyse sur les procédés eux-mêmes et de ne pas écraser les écarts entre technologies par les impacts massifs liés à la production animale, il est recommandé de s'affranchir de l'impact de l'élevage dans le périmètre du système étudié, ou à défaut de séparer distinctement les résultats d'amont animal et de process.

Analyser conjointement le tannage et le corroyage : Un cuir fini est le résultat combiné de ces deux étapes, dont la répartition des impacts varie selon les technologies. Une ACV partielle limite fortement la portée des conclusions.

Préciser systématiquement l'épaisseur du cuir fini : celle-ci a un lien direct avec la masse de la peau, elle-même définissant les quantités de produits introduits. Toutefois, l'unité fonctionnelle recommandée reste le m² de cuir fini, correspondant à l'unité de vente et d'usage dans l'industrie, notamment pour la maroquinerie. Il est donc essentiel d'associer l'épaisseur du cuir fini à cette unité fonctionnelle, afin de garantir la représentativité des données.

Documenter les masses de peaux à chaque étape : Les masses des peaux avant tannage et avant corroyage doivent être clairement précisées, ainsi que la valorisation ou non des refentes (croûtes). Ces informations sont essentielles pour interpréter les résultats.

Caractériser les formulations chimiques : Chaque ingrédient du bain (tannins, huiles, etc.) doit être identifié, quantifié (% sur masse de peau) en tenant compte de son extrait sec et associé à une famille chimique précise.

Réaliser une analyse d'incertitude : Intégrer la méthode de Monte Carlo pour quantifier les marges d'erreur des résultats et évaluer la robustesse des conclusions, notamment sur les sous-processus les plus impactants.

V.2.2 Recommandations pour une ACV comparative entre différentes technologies de tannage

Les recommandations générales précédemment exposées s'appliquent pleinement aux études ACV comparatives entre différentes technologies de tannage/corroyage. Elles doivent être complétées par les recommandations spécifiques présentées ci-après, afin d'assurer la pertinence et la robustesse des comparaisons.

Vérifier la durée de vie du cuir : Avant toute comparaison, il est indispensable de s'assurer que les cuirs issus des différentes technologies présentent une durabilité équivalente pour l'usage visé. Cette évaluation doit s'appuyer sur des essais normalisés (tests mécaniques de résistance, flexion, abrasion, etc.) et des protocoles de vieillissement accéléré. Si des écarts de durabilité sont constatés, ils doivent être intégrés dans l'interprétation des résultats ACV, voire conduire à un ajustement de l'unité fonctionnelle.

Comparer à épaisseur constante : L'épaisseur du cuir fini est un facteur de variation majeur. Les comparaisons doivent être réalisées sur une même épaisseur. Si cela n'est pas possible une extrapolation

est nécessaire mais il faut s'assurer que les procédés comparés sont optimisés avec une gestion et une valorisation des déchets à chaque étape de refente.

Utiliser des formulations représentatives : Les recettes utilisées doivent refléter des pratiques industrielles documentées et si possible l'étude doit s'étendre à plusieurs recettes pour une même technologie.

Réaliser les ACV à échelle industrielle ou corriger les biais du laboratoire : Les résultats issus de laboratoires doivent être interprétés avec précaution, en tenant compte des surconsommations énergétiques et des écarts de rendement.

Intégrer systématiquement une analyse d'incertitude et de sensibilité : Ces analyses permettent d'évaluer la significativité des écarts observés et de déterminer si les différences sont structurelles ou liées à la variabilité des données.

Ne pas comparer des espèces animales différentes : Il est formellement déconseillé de comparer des technologies de tannage entre taxa distincts (ex. mammifères vs reptiles), les différences structurelles des peaux faussant toute interprétation.

Analyser les résultats par catégorie d'impact : Une analyse multicritère est indispensable. Le score unique peut masquer des compensations entre catégories (ex. carbone vs toxicité).

Prendre en compte la robustesse variable des résultats selon les technologies : Les différences entre le chrome et les autres procédés sont généralement plus nettes et significatives que celles entre procédés organiques (triazine vs végétal), pour lesquels les incertitudes sont souvent trop élevées pour permettre une comparaison fiable.

V.2.3 Recommandations pour la réduction de l'impact environnemental d'un procédé de tannage

Ces recommandations ont pour objectif de guider les acteurs de la filière cuir vers des pratiques plus durables en identifiant les leviers de réduction des impacts.

Optimiser l'épaisseur du cuir en fonction de l'usage final : Une réduction d'épaisseur permet de diminuer les consommations par m², sous réserve de valoriser les coproduits (croûte) et de conserver la fonctionnalité requise.

Optimiser les quantités de produits chimiques dans les bains : vérifier la pertinence d'un produit et ajuster sa quantité au plus juste lors du développement d'une formule ; améliorer l'épuisement des produits chimiques par divers biais (modification du pH, allongement du temps de process, ajout de dispersants...).

Modéliser l'impact environnemental des formules : il est recommandé de mettre en place un outil simple, par exemple sous forme de tableur Excel, pour évaluer l'impact environnemental d'une formule de production ou en cours de développement. Celui-ci repose sur deux tableaux liés : un premier tableau liste les produits potentiellement utilisés, leur nature chimique et leur facteur d'impact environnemental, exprimé en impact global et empreinte carbone par kg de produit (cf. tableau 16). Un second tableau effectue les calculs en intégrant la masse de peau traitée et la surface de cuir fini obtenue, permettant de déterminer l'impact environnemental par m² pour chaque ingrédient et le total pour la formule (cf. tableau 17). Les facteurs d'impact peuvent être issus des bases de données standard (Ecoinvent ou EF 3.1), mais peuvent aussi être directement fournis par les fournisseurs de produits chimiques lorsqu'ils sont disponibles. Cet outil très accessible permet ainsi d'anticiper rapidement l'impact théorique d'une formule, qui représente, on le sait, plus de 80 % de l'impact global du procédé de tannage/corroyage.

Travailler en amont avec les fournisseurs de produits chimiques : obtenir des informations précises sur la composition chimique exacte des produits et, si possible, leurs résultats d'ACV. Cela permet de

PARTIE 4 – ANALYSE DE ROBUSTESSE ET RECOMMANDATIONS POUR L'ACV DU CUIR

faire des choix éclairés entre différentes formulations similaires d'un point de vue technique, mais parfois différentes d'un point de vue environnemental.

Réutiliser les bains : le recyclage de certains bains, notamment pour le picklage et le tannage, permet une économie de produits chimiques et une diminution de l'impact.

Nature chimique	Facteur d'impact global (µPt / kg)	Empreinte carbone (kg CO ₂ eq / kg)
Tanin synthétique phénolique	Facteur_Impact_Global_Tanin_Synth_Pheno	Facteur_CO ₂ _Tanin_Synth_Pheno
Chrome minéral	Facteur_Impact_Global_Chrome_Mineral	Facteur_CO ₂ _Chrome_Mineral
Tanin végétal	Facteur_Impact_Global_Tanin_Vegetal	Facteur_CO ₂ _Tanin_Vegetal
Huile naturelle (poisson)	Facteur_Impact_Global_Huile_Naturelle	Facteur_CO ₂ _Huile_Naturelle
Dispersant synthétique	Facteur_Impact_Global_Dispersant_Synthetique	Facteur_CO ₂ _Dispersant_Synthetique

Tableau 16 : Exemple de tableau pour la modélisation des impacts d'une formule : Facteurs d'impact par nature chimique.

Produit	Nature chimique	Quantité (%)	Masse utilisée par m ² (kg)	Impact global par m ² (µPt)	Empreinte carbone par m ² (kg CO ₂ eq)
Produit 1	Tanin synthétique phénolique	Pourcentage_Produit1	=Pourcentage_Produit1 × Masse_Peau_Brute / 100 ÷ Surface_Cuir_Fini	=Masse_Produit1_par_m ² × Facteur_Impact_Global_Tanin_Synth_Pheno	=Masse_Produit1_par_m ² × Facteur_CO ₂ _Tanin_Synth_Pheno
Produit 2	Chrome minéral	Pourcentage_Produit2	=Pourcentage_Produit2 × Masse_Peau_Brute / 100 ÷ Surface_Cuir_Fini	=Masse_Produit2_par_m ² × Facteur_Impact_Global_Chrome_Mineral	=Masse_Produit2_par_m ² × Facteur_CO ₂ _Chrome_Mineral
Produit 3	Tanin végétal	Pourcentage_Produit3	=Pourcentage_Produit3 × Masse_Peau_Brute / 100 ÷ Surface_Cuir_Fini	=Masse_Produit3_par_m ² × Facteur_Impact_Global_Tanin_Vegetal	=Masse_Produit3_par_m ² × Facteur_CO ₂ _Tanin_Vegetal
Produit 4	Huile naturelle (poisson)	Pourcentage_Produit4	=Pourcentage_Produit4 × Masse_Peau_Brute / 100 ÷ Surface_Cuir_Fini	=Masse_Produit4_par_m ² × Facteur_Impact_Global_Huile_Naturelle	=Masse_Produit4_par_m ² × Facteur_CO ₂ _Huile_Naturelle
Produit 5
Total	—	—	—	=SOMME(Impacts globaux par m ²)	=SOMME(Empreintes carbone par m ²)

Tableau 17 : Exemple de tableau pour la modélisation des impacts d'une formule : Impact global et Empreinte carbone par produit utilisé en fonction des quantités.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'élaborer des méthodes d'analyse de l'impact environnemental de différents types de tannage du cuir, dans le but d'orienter un choix de procédé écologiquement optimisé, notamment pour les exigences élevées du marché du luxe. Pour atteindre cet objectif, une démarche méthodologique complète a été mise en place, combinant revue critique des connaissances existantes, travaux expérimentaux sur la durabilité du cuir, analyses de cycle de vie comparatives sur plusieurs sites, et évaluation de la robustesse des résultats.

Ce travail a d'abord reposé sur une revue bibliographique détaillée, qui a permis de caractériser les différentes technologies de tannage, les principales familles de produits chimiques utilisées, ainsi que les flux de matières et d'énergie associés aux procédés. Une analyse critique des normes, guides méthodologiques et référentiels existants, en particulier ceux relatifs à l'ACV du cuir, a montré que, malgré des cadres théoriques solides, certaines limites subsistent pour la comparaison rigoureuse des technologies de tannage, en particulier concernant la représentativité industrielle, la modélisation des procédés humides, et la faible prise en compte de la durée de vie des produits, pourtant déterminante pour l'évaluation environnementale.

Dans ce cadre, une étude expérimentale approfondie a été conduite pour évaluer la longévité des cuirs issus des trois technologies de tannage étudiées dans l'ensemble de ce travail : tannage au chrome, tannage végétal et tannage par dérivé de triazine. Afin de surmonter le manque de données fiables sur la durée de vie des cuirs dans la littérature existante, des protocoles de vieillissement accéléré ont été élaborés, combinant chaleur, humidité, exposition aux UV et sollicitations mécaniques, pour simuler des conditions d'usage réalistes sur des durées longues. L'évolution des propriétés des cuirs a été suivie par des analyses physico-mécaniques conventionnelles mais également par des analyses chimiques spécifiques, permettant une caractérisation fine des mécanismes de dégradation. Les résultats ont mis en évidence des phénomènes de dégradation mesurables mais sans altération significative des performances mécaniques globales après vieillissement, pour aucun des procédés étudiés. Cette démonstration expérimentale a constitué une étape clé pour définir une unité fonctionnelle robuste, fondée sur 1 m² de cuir fini assurant une durée de vie minimale de dix ans, garantissant ainsi la pertinence et l'équité des comparaisons environnementales menées par la suite.

Parallèlement à l'étude de la durabilité, des ACV comparatives ont été engagées dès le début du projet, sur six sites distincts : cinq unités industrielles et un laboratoire académique. Ce travail a nécessité la construction d'inventaires complets, mobilisant des données primaires couvrant l'ensemble des flux de matières premières, d'énergie, d'eau, d'effluents et de déchets, sur une période représentative d'environ une année de production par site. [La collecte des données a été menée de front sur l'ensemble des sites afin de limiter la durée globale de l'étude et de maîtriser la cohérence méthodologique entre les différentes campagnes. Ce travail d'inventaire, qui s'est étalé sur deux années, a représenté un investissement majeur de la thèse.] Il a permis de garantir une représentativité élevée des procédés industriels étudiés et de construire des bases solides pour l'évaluation environnementale comparative des différentes technologies de tannage. Les résultats obtenus ont mis en évidence que, pour les cas bovins étudiés, le procédé au chrome présente de manière systématique une empreinte carbone plus faible que les autres technologies. À l'inverse, il apparaît de façon répétée comme le procédé le plus défavorable sur les catégories "ressources minérales et métaux" et "toxicité humaine, cancer". De manière générale, les performances environnementales des différentes technologies de tannage varient selon les catégories d'impact, sans qu'un procédé puisse être désigné comme systématiquement préférable sur l'ensemble des critères. Enfin, les comparaisons ont montré l'importance d'évaluer l'ensemble du process tannage et corroyage pour appréhender correctement les impacts environnementaux, le tannage seul ne reflétant pas l'intégralité des écarts observés entre procédés.

La quatrième partie de ce travail a permis de dépasser une lecture statique des résultats d'ACV, en apportant une vision dynamique, intégrant les incertitudes, les facteurs de variabilité et leurs conséquences sur l'interprétation des résultats. L'approche menée, combinant méthodes probabilistes (analyse de Monte Carlo) et analyses de sensibilité déterministes, permet d'asseoir la robustesse des conclusions tout en identifiant les limites méthodologiques et les leviers d'optimisation.

L'analyse d'incertitudes a montré que les résultats peuvent varier de manière significative en fonction de la qualité des données. Elle a également confirmé la plus grande fiabilité des conclusions pour certains indicateurs environnementaux et la difficulté à interpréter certains autres, comme l'utilisation de l'eau.

Les analyses de sensibilité ont mis en évidence que l'épaisseur du cuir fini est le facteur de variation le plus structurant, devant même la variabilité des recettes. En effet, elle conditionne directement les quantités de produits chimiques utilisées et influe donc fortement sur l'impact environnemental par unité fonctionnelle (m² de cuir fini). Cette relation quasi linéaire, démontrée dans la plage 1,2 à 2,2 mm, constitue un point clé pour la modélisation future des procédés. De même, l'étude des formulations a montré que les choix techniques de chaque tannerie ont un effet sur l'impact environnemental.

L'analyse comparée entre laboratoire et site industriel a souligné les limites de l'expérimentation à petite échelle, notamment sur les consommations énergétiques. Ce constat souligne que, pour garantir la représentativité environnementale des essais de laboratoire, il est nécessaire d'adapter les consommations énergétiques en simulant, dans la modélisation, les performances d'équipements industriels.

Enfin, la comparaison entre espèces animales a clairement montré que les résultats d'ACV ne sont pas transposables d'un taxon à un autre, en raison des différences structurelles majeures entre les types de peaux et des procédés spécifiques qu'elles nécessitent. Cette conclusion plaide pour une grande prudence dans les comparaisons inter-espèces.

Ces constats ne se limitent pas à une meilleure compréhension scientifique du cycle de vie du cuir : ils visent à guider l'action. L'ensemble de ces analyses constitue en effet le socle sur lequel reposent les recommandations finales. Celles-ci répondent à trois objectifs complémentaires :

- Garantir la qualité méthodologique des ACV futures sur le tannage, en fournissant des bonnes pratiques robustes (choix de l'unité fonctionnelle, modélisation des formulations, gestion des coproduits, etc.).
- Permettre des comparaisons fiables entre technologies de tannage, en tenant compte des paramètres les plus déterminants (épaisseur, nature des produits, échelle de production), tout en identifiant les limites à ne pas franchir (comparaison inter-espèces, extrapolation non maîtrisée...).
- Fournir aux industriels un outil opérationnel pour orienter leurs choix de formulation dès la phase de développement, en intégrant les impacts environnementaux de manière simple, rapide et comparable.

En ce sens, cette partie constitue bien l'aboutissement du travail mené jusqu'ici : elle ne se limite pas à constater des écarts, elle les traduit en leviers d'action concrets, pour faire de l'ACV un outil au service d'une démarche de progrès environnemental réellement applicable dans l'industrie du cuir.

Au-delà des recommandations méthodologiques formulées dans ce travail, plusieurs pistes de réflexion émergent pour l'avenir de l'évaluation environnementale du cuir.

Aujourd'hui, la majorité des discussions autour de l'ACV du cuir se cristallise sur l'intégration ou non de l'impact de l'élevage et sur la valeur attribuée à cette part. Ce débat, certes fondamental pour l'évaluation comparative du cuir face à d'autres matériaux, tend à occulter l'essentiel : l'amélioration environnementale réelle des procédés de tannage. L'expérience acquise lors des travaux du secrétariat technique du PEFRCR cuir pour sa révision en 2024 montre que la focalisation exclusive sur les allocations a conduit à un blocage méthodologique, empêchant toute avancée concrète sur la tannerie

elle-même. Il apparaît nécessaire, à l'avenir, de distinguer clairement les deux niveaux de réflexion : d'une part, les discussions sur les allocations d'impacts de l'élevage, qui dépassent la seule filière cuir ; d'autre part, l'optimisation environnementale des procédés de tannage eux-mêmes. À défaut, le risque est de voir les débats globaux bloquer les avancées techniques spécifiques à la tannerie.

En parallèle, le développement récent des ACV de produits chimiques représente une opportunité méthodologique majeure, mais il reste aujourd'hui insuffisamment exploité. Les données issues de ces travaux demeurent difficilement accessibles aux entreprises utilisatrices, telles que les tanneries ou les donneurs d'ordre, rarement intégrables dans les bases publiques, et souvent sans transparence sur les incertitudes associées. Cette situation maintient une dépendance aux proxys génériques, freinant la précision des évaluations. Le développement d'une chaîne de données ouvertes, documentées et vérifiables est essentiel pour fiabiliser durablement l'ACV du cuir.

Enfin, la participation à l'élaboration du guide méthodologique de l'ACV cuir sous l'égide de l'Organisation des Nations Unies pour le développement industriel (UNIDO), en tant que membre du secrétariat technique international composé de 59 experts issus de 16 pays, a constitué un prolongement naturel des réflexions menées dans cette thèse. Ce travail collectif, initié à la mi-2024 et dont la publication est prévue à l'été 2025, a permis d'introduire plusieurs évolutions méthodologiques en cohérence avec les constats établis ici. En particulier, l'intégration explicite de la durée de vie fonctionnelle du cuir dans la définition de l'unité fonctionnelle, appuyée par la réalisation de tests de caractérisation, ainsi que l'encouragement à privilégier l'usage de données chimiques primaires, constituent des avancées majeures, en phase directe avec les travaux menés dans cette étude. D'autres évolutions viennent compléter ce cadre : la reconnaissance explicite du cuir comme coproduit non déterminant de l'élevage, ainsi que la proposition d'une nouvelle valeur d'allocation abaissée de 59 %, fondée sur une base élargie d'études récentes. Toutefois, plusieurs limitations demeurent : la gestion des incertitudes reste incomplète, et aucun encadrement spécifique de l'usage communicationnel de l'ACV n'est proposé, en dépit des risques avérés de dérives marketing.

Au-delà des enjeux méthodologiques et normatifs, il apparaît impératif de préserver la rigueur scientifique de l'ACV face à ses détournements croissants. Initialement conçu comme un outil robuste d'évaluation environnementale, l'ACV est aujourd'hui fréquemment instrumentalisé à des fins de communication marketing, particulièrement dans le secteur de la mode. Les résultats sont souvent simplifiés à outrance, sortis de leur contexte méthodologique, et présentés sans information sur les incertitudes ou les hypothèses sous-jacentes, créant ainsi une illusion de neutralité scientifique là où subsistent en réalité des choix méthodologiques orientés par des enjeux commerciaux. Il est important de rappeler que l'ACV est avant tout un outil scientifique, destiné à être manié avec précaution et compétence. Plus que les résultats chiffrés eux-mêmes, c'est leur interprétation rigoureuse, contextualisée et honnête qui fonde la valeur d'une ACV. Confier cette interprétation à des logiques de communication ou à des relais médiatiques non spécialisés conduit inévitablement à une dégradation de l'outil, au profit d'une économie de l'ACV qui tend à s'apparenter de plus en plus à une industrie de la publicité environnementale. Cette dérive nuit gravement à la crédibilité de l'ACV et, plus largement, aux efforts sincères en faveur d'une transition écologique authentique. Il est donc crucial que la communauté scientifique, industrielle et réglementaire affirme collectivement une exigence accrue de transparence, de rigueur et d'honnêteté, afin de restaurer la légitimité de l'ACV et de la replacer dans sa vocation première : orienter véritablement les choix vers des solutions écologiquement optimisées, et non dissimuler des arbitrages insoutenables derrière une façade environnementale simplifiée.

Bibliographie

1. ISO. ISO 14044 Management environnemental – Analyse du cycle de vie – Exigences et directives. 2006.
2. EVEA. Formation à l'ACV et SimaPro - Fonctions avancées. 2020. Report No.: Module 3.
3. Pedersen Weidema B, Suhr Wesnaes M. Data quality management for life cycle inventories—an example of using data quality indicators. *Journal of Cleaner Production*. 1996;4:167-74.
4. Huijbregts MAJ, Gilijamse W, Ragas AMJ, Reijnders L. Uncertainty and variability in environmental life-cycle assessment. *Int J Life Cycle Assess*. 2001;6(3):127–32
5. Heijungs R, Lenzen M. Error propagation methods for LCA—a comparison. *Int J Life Cycle Assess*. 2014;19(7):1445–56
6. Chenk W, Lin L-C, Lee W-S. Analyzing the carbon footprint of the finished bovine leather: a case study of aniline leather. *Energy Procedia*. 2014;N° 61:p 1063-1066.
7. JRC Reference Reports. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Tanning of Hides and Skins. 2013. Report No.: Industrial Emissions Directives 2010/75/EU.
8. Rivela B, Moreira MT, Bornhardt C, Mendez R, Feijoo G. Life Cycle Assessment as a tool for the environmental improvement of the Tannery Industry in Developing Countries. *Environmental Science & Technology*. 2004;(N° 38 (6)):p 1901-9.
9. CE. Leather Pilot Technical Secretariat, Product Environmental Footprint Category Rules. 2018 valid until /12/2020.
10. Pasquale R, Pellegrini T, Serafini F. The future of leather production based on chemicals evaluation in conjunction with modern tools for higher performing processes and lower environmental impact. *JALCA*. 2024;CXIX(N° 9).
11. Commission Européenne. Green Deal Leather, Study: Carbon Footprint of European Bovine Leather, Project 101051445. 2024.
12. Notarnicola B, Puig R, Raggi A, Fullana P, Tassielli G, Camillis C, et al. LCA of italian and spanish bovin leather production systems in an industrial ecology perspective. *UPC*. 2017
13. Bacardit A, Combalia F, Font J, Baquero G. Comparison of the sustainability of the vegetable, wet-white and chromium tanning processes through the life cycle analysis. *JALCA*. 2020;115(3).
14. Karthikeyan, R, Teshome, Z, Tesfaye, T. Exploring Structural Features of Bovine, Ovine, Fish, Poultry, Reptile, Amphibian, and Porcine Skins through Scanning Electron Microscopy: Insights for Material Properties. *JALCA*. 2024;119.
15. Rubenthaler S. Méthodes de Monte-Carlo. 2019. Report No.: hal-02429146.
16. Pechenart E, Roquesalane A. SimaPro : logiciel d'analyse de cycle de vie. *Techniques de l'Ingénieur*. 2014;Réf. AG6781 V1.

Table des figures

Figure 1 : Médiane en μPt par catégorie d'impact avec incertitudes (représentées par les percentiles 2,5 % et 97,5 %) pour les 3 différents « bains » de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini.

Figure 2 : Impacts en μPt par sous-processus des tannages/corroyages chrome pour 1 m² de cuir fini

Figure 3 : Impacts en μPt des différents constituant du bain pour les tannages/corroyages chrome pour 1 m² de cuir fini.

Figure 4 : Impacts en μPt par sous-processus des tannages/corroyages triazine pour 1 m² de cuir fini

Figure 5 : Impacts en μPt des différents constituant du bain pour les tannages/corroyages triazine pour 1 m² de cuir fini.

Figure 6 : Impacts en μPt par sous-processus des tannages/corroyages végétal pour 1 m² de cuir fini

Figure 7 : Impacts en μPt des différents constituant du bain pour les tannages/corroyages végétal

Figure 8 : Impacts en μPt des bains pour les différents tannages/corroyages pour 1 m² de cuir fini

Figure 9 : Moyenne en μPt par catégorie d'impact avec incertitudes (représentées par les mini et maxi obtenus suivant les sites) pour les « bains » de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini.

Figure 10 : Impacts en kg CO₂ eq, des bains pour les différents tannages/corroyages pour 1 m² de cuir fini

Figure 11 : Principe de la refente et du dérayage du cuir

Figure 12 : Procédé de mise à l'épaisseur des peaux depuis la rivière jusqu'au cuir fini.

Figure 13 : Impacts en μPt des bains pour les différentes épaisseurs par tannages/corroyages pour 1 m² de cuir fini.

Figure 14 : Impacts en μPt des bains par catégories de dommage incluant les différentes épaisseurs par tannages/corroyages pour 1 m² de cuir fini.

Figure 15 : Impacts en μPt des bains pour les différents tannages/corroyages pour 1 m² de cuir fini, épaisseur 1,4 mm.

Figure 16 : Moyenne en μPt par catégorie d'impact avec incertitudes (représentées par les mini et maxi obtenus suivant les formules) pour les « bains » de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini épaisseur 1,4 mm.

Figure 17 : Impacts en μPt par sous-processus pour le tannage/corroyage chrome pour 1 m² de cuir fini, épaisseur 1,4 mm à formule constante

Figure 18 : Impacts en μPt par sous-processus pour le tannage/corroyage Triazine pour 1 m² de cuir fini, épaisseur 1,4 mm à formule constante.

Figure 19 : Impacts en μPt par sous-processus pour le tannage/corroyage Végétal pour 1 m² de cuir fini, épaisseur 1,4 mm à formule constante

Figure 20 : Moyenne en μPt par catégorie d'impact avec incertitudes (représentées par les mini et maxi obtenus suivant les sites de production) et Ecart en % pour les différents procédés de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini épaisseur 1,4 mm à formule constante.

Figure 21 : Impact en μPt par catégorie pour 1 m² de cuir chrome fini épaisseur 1,4 mm à formule constante, suivant les mix énergétiques brésilien, chinois et français.

Figure 22 : Impact global en μPt pour les différents procédés de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini veau vs crocodilien.

Figure 23 : Analyse des effluents des différents procédés de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini veau vs crocodilien.

Figure 24 : Changement climatique (empreinte carbone en en kg CO₂ eq) pour les différents procédés de tannage/corroyage pour 1 m² de cuir fini veau vs crocodilien.

Figure 25 : Structure de la peau de crocodilien (A) vs peau de bovin (B), grossissement X60.

Figure 26 : Ecart en % sur l'impact global de différents facteurs de variation pour les trois technologies de tannage/corroyage

Table des tableaux

Tableau 1 : Représentation des différentes distributions statistiques disponibles dans Simapro

Tableau 2 : Description des critères et de leurs échelles associées dans Simapro

Tableau 3 : Analyse de l'incertitude en fonction du nombre de simulations sur le score global du « bain » chrome pour 1 m² de cuir fini.

Tableau 4 : Résultats de l'analyse d'incertitudes « bain » chrome pour 1 m² de cuir fini

Tableau 5 : Résultats de l'analyse d'incertitudes « bain » triazine pour 1 m² de cuir fini

Tableau 6 : Résultats de l'analyse d'incertitudes « bain » végétal pour 1 m² de cuir fini

Tableau 7 : Les différentes technologies étudiées par sites

Tableau 7 : Sulfate de chrome en fonction de la masse et de la surface des peaux et bandes

Tableau 8 : Taux en % de la masse de la peau de produits introduits lors du corroyage au chrome pour les différents sites.

Tableau 9 : Taux en % de masse de la peau de produits introduits lors du tannage/corroyage à la triazine pour les différents sites.

Tableau 10 : Taux en % de masse de la peau de produits introduits lors du tannage/corroyage végétal pour les différents sites.

Tableau 11 : Masse et surfaces définis pour la simulation des différentes épaisseurs.

Tableau 12 : Résultats de la régression linéaire pour la simulation des différentes épaisseurs.

Tableau 13 : Impacts en μPt par catégorie de dommage pour 1 MJ d'électricité, mix français (EF3.1).

Tableau 14 : Caractéristiques d'une peau de crocodilien vs une peau de veau.

Tableau 15 : Ecart maximum constatés en fonction des facteurs de variation identifiés.

Tableau 16 : Exemple de tableau pour la modélisation des impacts d'une formule : Facteurs d'impact par nature chimique.

Tableau 17 : Exemple de tableau pour la modélisation des impacts d'une formule : Impact global et Empreinte carbone par produit utilisé en fonction des quantités.

ANNEXE I : Méthode de Monte Carlo

Généralités

La méthode de Monte Carlo est une technique de simulation numérique qui repose sur l'utilisation de tirages aléatoires pour estimer des grandeurs mathématiques et analyser la propagation des incertitudes. Elle est particulièrement utilisée pour résoudre des problèmes déterministes complexes ou mal définis par des équations analytiques, notamment en physique, en finance et en ACV. Son principe repose sur la génération répétée de scénarios en prenant en compte des variations aléatoires des données d'entrée, selon des distributions de probabilité prédéfinies.

Comme déjà expliqué, en ACV, les données d'inventaire sont souvent incertaines. Cette incertitude peut être modélisée par des distributions statistiques (normale, log-normale, etc.). La méthode de Monte Carlo va générer des échantillons aléatoires. A chaque itération de la simulation, la méthode sélectionne aléatoirement une valeur pour chaque donnée d'entrée, en respectant la distribution de probabilité définie. L'ACV est recalculée pour chaque jeu de valeurs sélectionnées. Cette simulation est réalisée un grand nombre de fois (par exemple 10 000 itérations), permettant d'obtenir une distribution des résultats finaux de l'ACV. La distribution des résultats obtenus permet d'évaluer la variabilité et l'incertitude de l'impact environnemental du processus. Ainsi, la méthode Monte Carlo permet d'évaluer l'ampleur de l'incertitude de l'ACV et de détecter quelles données les plus influentes. Si une donnée très incertaine a un impact majeur, cela signifie qu'il faut affiner cette donnée pour améliorer la robustesse de l'ACV. De même, si la simulation montre que l'incertitude globale est faible, cela signifie que les données actuelles sont suffisantes et qu'il n'est pas nécessaire d'investir dans une collecte plus précise.

Fondements mathématiques (15)

La méthode de Monte Carlo repose sur la loi des grands nombres et l'utilisation de distributions de probabilité pour approximer une valeur attendue. L'idée principale est d'approximer une espérance mathématique par une moyenne empirique obtenue à partir d'un grand nombre de tirages.

Si on veut estimer une grandeur Y dépendant d'un ensemble de variables aléatoires X_1, X_2, \dots, X_n , on évalue Y un grand nombre de fois en tirant des valeurs de X_i aléatoirement selon leur distribution :

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

Si on cherche l'espérance d'une fonction d'une variable aléatoire X , on a :

$$E[f(X)] = \int f(X)p(X) dX$$

Où $p(X)$ est la densité de probabilité de X . La méthode Monte Carlo permet d'approximer cette intégrale par une moyenne empirique :

$$E[f(X)] \approx \left(\frac{1}{N}\right) \sum_{i=1}^N f(X_i)$$

Où X_i sont les tirages aléatoires de X selon $p(X)$.

L'erreur de l'estimation suit une loi normale (théorème central limite) :

$$\text{Erreur} \approx \sigma / \sqrt{N}$$

Où σ est l'écart-type de $f(X)$ et N représente le nombre de simulations. Cela montre que pour diviser l'erreur par 2, il faut multiplier le nombre de simulations par 4.

Si on a plusieurs variables d'entrée incertaines X_1, X_2, \dots, X_n avec des distributions de probabilité associées, on échantillonne aléatoirement chaque X_i , puis on calcule la sortie Y pour chaque ensemble d'échantillons. On peut ensuite estimer la moyenne \bar{Y} , l'écart-type σ_Y et l'intervalle de confiance à 95%, qui est donné par :

$$IC_{95\%} = \bar{Y} \pm 1,96 \left(\frac{\sigma_Y}{\sqrt{N}} \right)$$

Dans le cadre de l'ACV, cela signifie que plus on fait de simulations, plus on a une vision précise de l'incertitude.

Utilisation de la méthode de Monte Carlo dans le logiciel SimaPro (16)

Dans SimaPro, la méthode de Monte Carlo est intégrée de manière transparente pour l'utilisateur. Il n'est pas nécessaire de faire les calculs manuellement ou de coder. Une fois que les distributions de probabilité ont été définies pour les paramètres d'entrée, SimaPro effectue automatiquement les simulations.

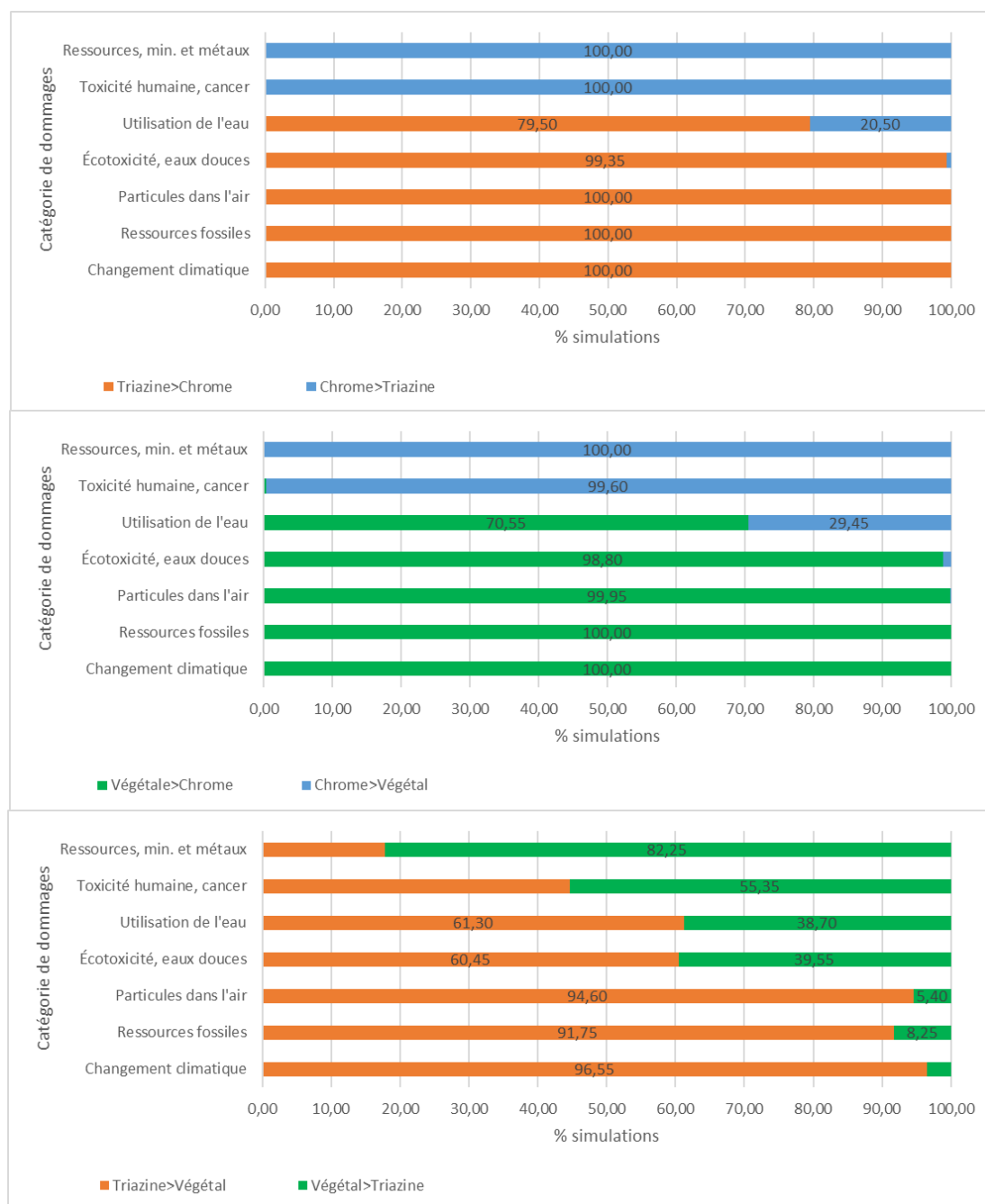
L'utilisateur choisit les types de distributions statistiques pour les paramètres d'entrée (comme une distribution normale, uniforme, ou log-normale). SimaPro effectue des tirages aléatoires pour chaque paramètre en fonction des distributions spécifiées et répète ce processus pour un grand nombre de simulations (définies par l'utilisateur). Chaque simulation représente un scénario possible où les paramètres varient selon leurs distributions de probabilité. Chaque simulation consiste à exécuter le modèle d'ACV complet en utilisant les valeurs générées par les tirages aléatoires. Ainsi, le logiciel SimaPro calcule les résultats d'impact environnemental, en tenant compte des incertitudes des données d'entrée. Le modèle ACV complet est donc exécuté répétitivement pour chaque simulation, ce qui permet de suivre l'impact de la variabilité des données sur les résultats finaux.

Une fois que le logiciel SimaPro a effectué toutes les simulations, il génère les résultats statistiques suivants :

- Distribution des résultats : le logiciel SimaPro présente les résultats sous forme de distributions statistiques, ce qui montre comment les impacts environnementaux peuvent varier en fonction des incertitudes dans les données. Cela permet de visualiser la plage de valeurs possibles pour chaque indicateur d'impact.
- Analyse des intervalles de confiance : le logiciel SimaPro génère aussi des intervalles de confiance à partir des résultats des simulations, comme l'intervalle de confiance à 95 % pour les impacts environnementaux. Cela permet d'identifier l'étendue de l'incertitude et la probabilité que l'impact réel tombe dans cet intervalle.
- Résumé statistique des résultats : En plus des distributions, le logiciel SimaPro calcule des statistiques de base telles que la moyenne, l'écart-type, les percentiles.

ANNEXE II : Comparaison deux à deux des résultats dans Simapro

Le logiciel Simapro propose une comparaison deux à deux des résultats d'incertitudes. Cela consiste à mesurer le % de simulations (sur les milliers réalisées) où un des processus a un résultat d'impact supérieur ou inférieur à un autre pour chaque catégorie de dommage



Comparaisons deux à deux des différents tannages/corroyages sur les principales catégories d'impacts par le % de simulations où processusA > processusB.

La figure ci-dessus représente ainsi les résultats deux à deux des différents tannages/corroyages sur les principales catégories d'impacts. Ce graphique doit se lire en % de chances que le cycle de vie du processus A présente plus d'impacts que le cycle de vie du processus B. On ne peut conclure formellement sur un résultat que si le pourcentage est de 95 % ou plus. En dessous, il est nécessaire d'être prudent dans l'interprétation des résultats. Les comparaisons chrome/triazine et chrome/végétal mettent en avant la fiabilité des résultats sur tous les indicateurs sauf l'utilisation de l'eau. La comparaison triazine/végétal reflète bien l'impossibilité de conclure sur une partie des indicateurs comme la toxicité humaine, cancer, l'utilisation de l'eau, l'écotoxicité, eaux douces et les ressources minérales. En revanche, pour le changement climatique, dans plus de 95 % des scénarii le tannage/corroyage végétal sont moins impactants que le tannage/corroyage triazine. Pour les ressources fossiles et les particules dans l'air, le tannage/corroyage végétal est moins impactant dans plus de 90 % des simulations. Ces trois catégories d'impact étant les plus importantes pour ces tannages, il est tout de même possible de conclure, qu'au laboratoire, le tannage/corroyage végétal est probablement moins impactant que le tannage/corroyage triazine.