



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

Cr

Chrome · 24

CHROME VI

MISE À JOUR

International Union of Leather
Technologists and Chemists Societies

secretary@iultcs.org

1er octobre 2026

Avis de non-responsabilité

Cette mise à jour sur le chrome (VI) a été préparée par l'International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS) afin de fournir les informations techniques les plus précises et les plus à jour disponibles au moment de la présentation. Bien que tous les efforts aient été faits pour garantir la fiabilité et la validité scientifique du contenu, IULTCS ne fait aucune déclaration ni ne donne aucune garantie quant à son exhaustivité ou à son exactitude.

IULTCS, ses membres et ses contributeurs n'assument aucune responsabilité pour toute erreur, omission ou conséquence résultant de l'utilisation, de l'interprétation ou de l'application des informations présentées. Les utilisateurs sont invités à vérifier les données de manière indépendante et à exercer leur jugement professionnel lors de l'application de ce contenu à des situations spécifiques.

Introduction

Le chrome est extrait d'un minerai naturel appelé **chromite**
 FeCr_2O_4 (simplifié)

À partir de la chromite, différents produits chromés sont fabriqués :

> 90%

Acier inoxydable et alliages

< 10%

Produits chimiques du chrome

2–3%

Production de cuir

2–3%

Autres usages



Minerai de chromite · Google

États d'oxydation du chrome

Cr(III)

TRIVALENT



Oligo-élément essentiel
Faible toxicité

RISQUE FAIBLE

Cr(VI)

HEXAVALENT



Sensibilisant · Toxique · Cancérogène (Inhalation)
Très mobile (jaune/orange)

RISQUE ÉLEVÉ

La compréhension des paramètres régissant l'oxydation du Cr(III) est essentielle pour le contrôle des procédés et la stabilité du produit dans la fabrication du cuir.

Le Cr(VI) peut être réduit en Cr(III)



Bichromate^{} – ion Cr(VI)*

Ion chrome – Cr(III)

Conditions de réaction :

Le Cr(VI) est un agent oxydant puissant

La réduction nécessite des protons (H^+) et un agent réducteur

La réaction est fortement favorisée en conditions acides — le Cr(III) reste soluble

** Le bichromate est le nom historique de l'ion dichromate ; dichromate est le terme préféré selon la nomenclature IUPAC actuelle*

Production de sulfate basique de chrome

Méthode A

Réduction du bichromate de sodium par un acide et du dioxyde de soufre



Bichromate de sodium – Cr(VI)

Sulfate basique de chrome – Cr(III)



Cr(VI)
solution



Cr(III) basique
sulfate de chrome

Méthode de fabrication la plus courante.

Produit une composition très bien définie.

Il est commercialisé sous forme de produit en poudre.

Production de sulfate basique de chrome

Méthode B

Réduction du bichromate de sodium par des composés organiques, par exemple un acide et des sucres



Bichromate de sodium – Cr(VI)

Sulfate basique de chrome – Cr(III)

Cette réaction produit également des acides organiques qui agissent comme agents complexants pour le chrome, augmentant la stabilité du complexe.

La composition totale peut varier selon les conditions de réaction et le type de sucre (glucose, saccharose, mélasse, etc.).

Il est le plus souvent commercialisé sous forme de solution liquide concentrée.

Le Cr(III) peut s'oxyder en Cr(VI)

⚠ Remarque : les réactions d'oxydation et de réduction sont réversibles

La réaction dans le cuir nécessite certaines conditions, mais elles ne sont pas toutes indispensables à l'oxydation.

Agents oxydants puissants

Oxygène, peroxydes, ozone

Température élevée

Accélère la conversion $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$

pH élevé

Les conditions alcalines favorisent fortement l'oxydation

Lumière UV

Voie d'oxydation photochimique

Faible humidité

Conditions de vieillissement à chaleur sèche

Conditions permettant de prévenir l'oxydation du Cr(III) sur le cuir

Optimal
pH

3–4

Paramètre de contrôle critique

Facteurs de protection supplémentaires :

Antioxydants : ascorbate, sulfite, phénoliques, vitamine E, thioéthers, etc.

Humidité contrôlée

Éviter les températures élevées

Protection UV

Lubrification adéquate du cuir — minimiser les acides gras insaturés, utiliser des nourrissages stabilisés par antioxydants

Dans le cuir, le chrome existe sous deux formes

A Chrome lié

STABLE

- Complexé au collagène
- Insoluble
- Difficilement oxydable
- Protégé à l'intérieur de la matrice fibreuse

RISQUE FAIBLE

B Chrome soluble

RÉACTIF — AUGMENTE-T-IL LE RISQUE DE CR(VI) ?

- Non totalement fixé
- Existe sous forme de complexes de Cr(III) (certains plus stables et/ou non réactifs)
- Mobile et exposé
- Plus susceptible à l'oxydation (?)

À SURVEILLER

Principales pratiques de conformité

Cinq contrôles sous-tendent chaque étape de la prévention et de la vérification du Cr(VI).

1**Essais de routine**

ISO 17075-1,2:2017 · ISO 10195:2018 · ISO 19071:2016 · ISO 4048:2018

2**Certification et traçabilité des fournisseurs**

Intrants chimiques vérifiés et documentés tout au long de la chaîne d'approvisionnement

3**Surveillance des graisses, du pH et du potentiel oxydant**

Contrôle continu des principaux facteurs de formation du Cr(VI)

4**Documentation et audits périodiques**

Registres tenus à jour et examinés de manière indépendante selon un cycle régulier

5**Respect strict de la ZDHC MRSL**

Produits chimiques sélectionnés pour répondre aux exigences relatives aux substances restreintes

Travail de rivière et tannage

1 Travail de rivière

- Utiliser uniquement des agents dégraissants aqueux pour un dégraissage efficace
- Éviter les produits chimiques halogénés
- Lavage adéquat après pelanage et déchaulage pour éliminer les sels et réduire l'alcalinité

2 Tannage — Étape du wet-blue

- Utiliser des agents de tannage au chrome sans Cr(VI) détectable — testés selon l'ISO 19071:2016
- Maintenir un contrôle strict des stocks et des conditions de stockage
- Éviter ou contrôler strictement les agents oxydants — neutraliser l'oxydant avant l'ajout du chrome
- Maintenir la teneur en graisses naturelles du wet-blue sous 3 % pour les peaux bovines
- Appliquer un lavage final pour éliminer le chrome non fixé
- Laisser au wet-blue suffisamment de temps pour « se stabiliser » avant de poursuivre le traitement (plusieurs jours)

Retannage, wet-end et nourrissage

3 Retannage / Wet-end / Finissage

- Choisir des agents de retannage qui améliorent la fixation et la stabilité du chrome
- Ne pas utiliser d'agents oxydants après le tannage — surveiller le potentiel oxydant
- Utiliser des antioxydants pendant le retannage (par ex. tanins végétaux hydrolysables, de préférence tara)
- S'assurer que les colorants, pigments et auxiliaires ne contiennent pas de Cr(VI) (ZDHC MRSL)
- Maintenir des contrôles adéquats de nettoyage, de stockage et de qualité de l'eau

4 Nourrissages, huiles et cires

- Utiliser idéalement des nourrissages sans potentiel oxydant (indice d'iode proche de zéro)
- Utiliser des nourrissages et des cires formulés avec des antioxydants pour prévenir l'oxydation
- Assurer un stockage adéquat du cuir — contrôler la chaleur et la lumière UV
- Vérifier que les huiles et cires de finissage ne contribuent pas à la formation de Cr(VI)

Traitement final et contrôle du pH

5 Contrôles du traitement final

- Effectuer un lavage final après le retannage/la fixation pour éliminer le chrome non fixé et les sels
- Ajuster l'eau de lavage à un pH bas si nécessaire
- Éviter l'irradiation UV (naturelle ou artificielle) pendant le séchage afin de réduire le risque d'oxydation

6 Contrôle du pH — Facteur critique

Maintenir des conditions acides tout au long du tannage et du retannage / de la teinture / du nourrissage.

< 4.0

Fixation finale
pH du bain

< 4.5

Cuir fini
(coupe transversale
complète)

Réaliser des audits réguliers et tenir la documentation à jour à toutes les étapes du traitement.

Importance de la limite de Cr(VI) sur le cuir

ECHA
RÉGLEMENTAIRE
LIMITE

3

mg/kg

Source : Commission européenne -
REACH, annexe XVII, entrée 47 [1]

Un sensibilisant cutané

Le chrome hexavalent peut déclencher des réactions cutanées allergiques au contact. C'est pourquoi les limites applicables au cuir fini sont strictement réglementées.

ÉVOLUTION RÉGLEMENTAIRE

2014

L'ECHA impose une limite de 3 mg/kg de Cr(VI) pour le cuir dans l'Union européenne

Avenir

L'examen scientifique en cours contribuera à garantir que la limite reste fondée sur des données probantes

Détermination du Cr(VI) dans le cuir

ISO 17075-1 (colorimétrique) vs ISO 17075-2 (chromatographique — méthode de référence)

Méthode	ISO 17075-1 Colorimétrique	ISO 17075-2 Chromatographique — méthode de référence
Objectif	Détermination du Cr(VI) par colorimétrie à l'aide du réactif DPC.	Méthode chromatographique (IC anionique/HPLC) avec détection et confirmation UV/PDA.
Principe de détection	Le Cr(VI) oxyde le 1,5-diphénylcarbazine (DPC) en diphénylcarbazone, formant un complexe rouge-violet mesurable à 540 nm.	Ion chromate séparé par IC. Quantifié par : mesure directe à 372 nm, ou réaction DPC post-colonne à 540 nm.
Interférence / Sensibilité	Élevée — sensible aux effets de matrice.	Très faible — méthode privilégiée.

Détermination du Cr(VI) dans le cuir

Statut, sensibilité et extraction des échantillons

Méthode	ISO 17075-1 Colorimétrique	ISO 17075-2 Chromatographique — méthode de référence
Statut	Acceptée mais non la méthode de référence — les résultats doivent se conformer à la méthode 2 si les deux sont réalisées.	Méthode de référence selon la norme.
Limite de détermination	3 mg/kg (identique à la partie 2).	3 mg/kg.
Solution d'extraction	Tampon phosphate à pH 8 (identique à la partie 2). À la fin de l'extraction du cuir, le pH doit rester compris entre 7 et 8*.	Extraction identique à celle de la partie 1 ; les méthodes ne diffèrent que par l'étape analytique.

* Pourquoi un pH de 7 à 8 ? L'équilibre Cr(III)/Cr(VI) dépend fortement du pH. Des conditions alcalines peuvent favoriser l'oxydation du Cr(III) ; un pH plus bas peut favoriser la réduction du Cr(VI). Maintenir l'extraction à un pH de 7 à 8 constitue le compromis le plus prudent et techniquement approprié pour minimiser les artefacts redox pendant l'analyse.

Existe-t-il une corrélation entre le Cr(III) soluble et le Cr(VI) ?

NON

Sur la base des études suivantes, évaluées par des pairs :

Cannot et al. (2017) [3]

Moretto (2015) [4]

Meyndt and Germann [5]

Anderie and Schulte [6]

La littérature scientifique actuelle ne confirme aucune corrélation entre la quantité de Cr(III) soluble dans le cuir et la présence ou la formation de Cr(VI).

Cr(III) soluble et Cr(VI) : pourquoi l'ancienne corrélation ne tient plus

Scénario A — Chrome traditionnel (SO_4 uniquement)

- Procédé correct → faible teneur en Cr(III) soluble dans le cuir
- Une teneur élevée en Cr(III) soluble indique un mauvais contrôle du procédé
- Un mauvais contrôle entraîne en cascade : mauvais nourrissages, conditions oxydantes, pH inadéquat
- Ces défaillances en aval favorisent indépendamment la formation de Cr(VI)

Conclusion : le Cr soluble était un indicateur de la qualité de la tannerie — et non une cause du Cr(VI)

Scénario B — Chrome moderne (complexé, bain court/nul)

- Conçu pour un épuisement maximal du chrome → Cr(III) extractible plus élevé par conception
- Les tanneurs compétents utilisant ces procédés présenteront un Cr(III) soluble élevé
- Cela n'indique PAS un risque accru de Cr(VI) lorsque les bonnes pratiques sont respectées
- Les procédés sont plus sensibles — ils nécessitent un contrôle expert

Conclusion : ici, un Cr(III) soluble élevé résulte de la chimie du procédé, et non d'un défaut de qualité

Ce que la science établit — et ce que cela implique pour les limites de Cr(III) soluble

X

Il n'existe **aucune preuve scientifique** démontrant qu'une concentration plus élevée de Cr(III) soluble dans le cuir augmente la probabilité de formation de Cr(VI). (Cannot [3] ; Moretto [4] ; Meyndt & Germann [5] ; Anderie & Schulte [6])

✓

Un Cr(III) soluble constant dans une plage définie **EST un indicateur utile du contrôle du procédé d'un lot à l'autre** et valide un faible risque de Cr(VI) — en tant que signal de qualité, et non comme prédicteur du Cr(VI).

?

Le seuil sûr de Cr(III) soluble dans le cuir demeure **indéterminé**. Aucune donnée n'existe sur l'influence du type de chrome (frais / recyclé / complexé organiquement) sur la formation de Cr(VI).

!

Les procédés de tannage modernes (chrome masqué, bain nul, épuisement élevé) génèrent intrinsèquement un Cr(III) extractible plus élevé. Appliquer un ancien seuil « faible teneur soluble = sûr » **pénalise des procédés modernes techniquement corrects. Les limites fondées sur cette corrélation ne sont plus scientifiquement valides.**

Références techniques et réglementaires

1**DANEMARK — Restriction relative au chrome (VI) dans le cuir (2016) [7]**

Le Cr(VI) est non intentionnel et se forme par oxydation du Cr(III) dans le cuir. Évitable en terminant les procédés humides à faible pH, en utilisant des antioxydants et en évitant l'usage d'ammoniac avant le séchage.

2**INDITEX — Protocole de bonnes pratiques de fabrication pour un cuir sans Cr(VI), 2025 [8]**

Met l'accent sur : l'obtention d'un pH final du cuir de 3,2 à 4,0, l'utilisation d'antioxydants, et un traitement en wet-end adéquat.

3**TÜV SÜD — Livre blanc sur la minimisation du Cr(VI) dans le cuir (2019) [9]**

Explique comment le Cr(VI) se forme dans le cuir et souligne : un tannage adéquat, un contrôle correct du pH, la prévention de l'oxydation pendant le vieillissement.

Essais de vieillissement du cuir

Objectif : évaluer la résistance du cuir à la conversion oxydative $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$ sous contrainte thermique contrôlée.

1 ISO 10195 [10]

Méthode	Conditions	Usage typique
A1	24 h @ 60 °C, RH < 20%	Cuirs généraux (vêtements, gants, maroquinerie)
A2	24 h @ 80 °C, RH < 10%	Cuirs à usage critique (chaussure, automobile et ameublement)

Essais non-ISO

2 Non-ISO

De nombreux laboratoires accrédités (Eurofins BLC, TÜV SÜD, etc.) utilisent le vieillissement UV ou thermique comme second essai de contrainte pour simuler les déclencheurs d'oxydation en conditions réelles.

Conditions typiques

- Exposition UV pendant une période définie
- Vieillissement à chaleur sèche (similaire à l'ISO 10195 mais parfois avec des paramètres différents)

Les essais déterminent le risque de formation de Cr(VI) lors de :

- Stockage et transport
- Exposition au soleil
- Étapes de fabrication à haute température

Ce que les données scientifiques établissent à ce jour (1)



Certains facteurs et paramètres sont connus pour réduire ou prévenir la formation de Cr(VI) dans le cuir et sont plus efficaces pour éviter cette formation sur le cuir crust et fini. Les cuirs peuvent être conçus avec une propriété antioxydante.



Il n'existe aucune preuve scientifique qu'une concentration plus élevée de Cr(III) soluble dans le cuir augmente la probabilité de formation de Cr(VI).



Le seuil sûr des niveaux de Cr(III) soluble dans le cuir demeure inconnu, et aucune donnée n'existe sur l'influence du type de chrome (frais, recyclé ou complexé organiquement) sur la formation de Cr(VI).

Ce que les données scientifiques établissent à ce jour (2)



Le maintien d'une concentration constante de Cr(III) soluble dans une plage spécifique constitue un bon indicateur du contrôle du procédé et valide le faible risque de formation de Cr(VI) d'un lot à l'autre.



Bien que des protocoles de vieillissement tels que l'ISO 10195 et des essais spécialisés d'exposition UV-chaleur puissent reproduire plusieurs des facteurs environnementaux connus pour favoriser la formation de Cr(VI), ces méthodes ne peuvent pas restituer pleinement la complexité et la variabilité des conditions industrielles réelles.



Un cuir qui présente des résultats satisfaisants lors d'essais de vieillissement contrôlés en laboratoire peut néanmoins présenter une formation de Cr(VI) lors de la fabrication d'articles en cuir (par ex. usine de chaussures), de l'usage réel ou du service à long terme.

Bibliographie

1. ECHA, Official Journal of the European Union, Commission Regulation (EU) No 301/2014 of 25 March 2014
2. ISO 17075-1,2. Leather — Chemical determination of chromium(VI) content in leather (ISO 17075:2017), 2017
3. Cannot, J.C., et al. Study of the variation of chromium (VI) content inside leathers used in footwear, CADS Seminar in Köln, 2017
4. Moretto, A., Hexavalent and trivalent chromium in leather: What should be done?, Reg. Toxicol. Pharmacol. 73:681-686, 2015
5. Meyndt, V.R. and Germann, H.P.; Zusammenhänge der Chrom (VI)-Bildung (Teil 1); Pro-Leder, 4, 12-18, 2011
6. Anderie, V.I. and Schulte, K.; Zusammenhänge der Chrom (VI)-Bildung (Teil 2); Pro-Leder, 5, 16-20, 2011
7. Restriction on Chromium (VI) in Leather, Lars Fock, Ministry of Environment and Food of Denmark, Chemical Division, Denmark, June 2016
8. Protocol of Good Manufacturing Processes for the Production of Chromium (VI)-free Leather, INDITEX, A Coruña, Spain, 2025
9. Minimising Chromium (VI) in leather products, white paper, TÜV SÜD AG, Munich, Germany, 2019
10. ISO 10195. Leather — Thermal pre-ageing of leather and determination of hexavalent chromium (ISO 10195:2018), 2018

Contributeurs scientifiques

1. Dott.ssa Tiziana Gambicorti, Gruppo Biokimica and IULTCS, Italy
2. Dott. Biagio Naviglio, ex-SSIP, Italy
3. Dr. Joaquim Font, University of Lleida, Spain
4. Dr. Martin Kleban, VDL, Germany
5. FILK Freiberg Institute, Freiberg, Germany
6. Dr. Ivo Reetz, Pulcra Chemicals, Germany
7. Dr. Luis Zugno, IULTCS, USA (Editor)

IULTCS remercie M. Jean-Pierre Gualino pour la traduction en français.



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

Cr

Chrome · 24

Merci

International Union of Leather
Technologists and Chemists Societies

secretary@iultcs.org

1er octobre 2026