

Huiles et HAP

C. Champmartin INRS



Utilisations d'huiles dans le BTP

- **Opérations d'usinage :**

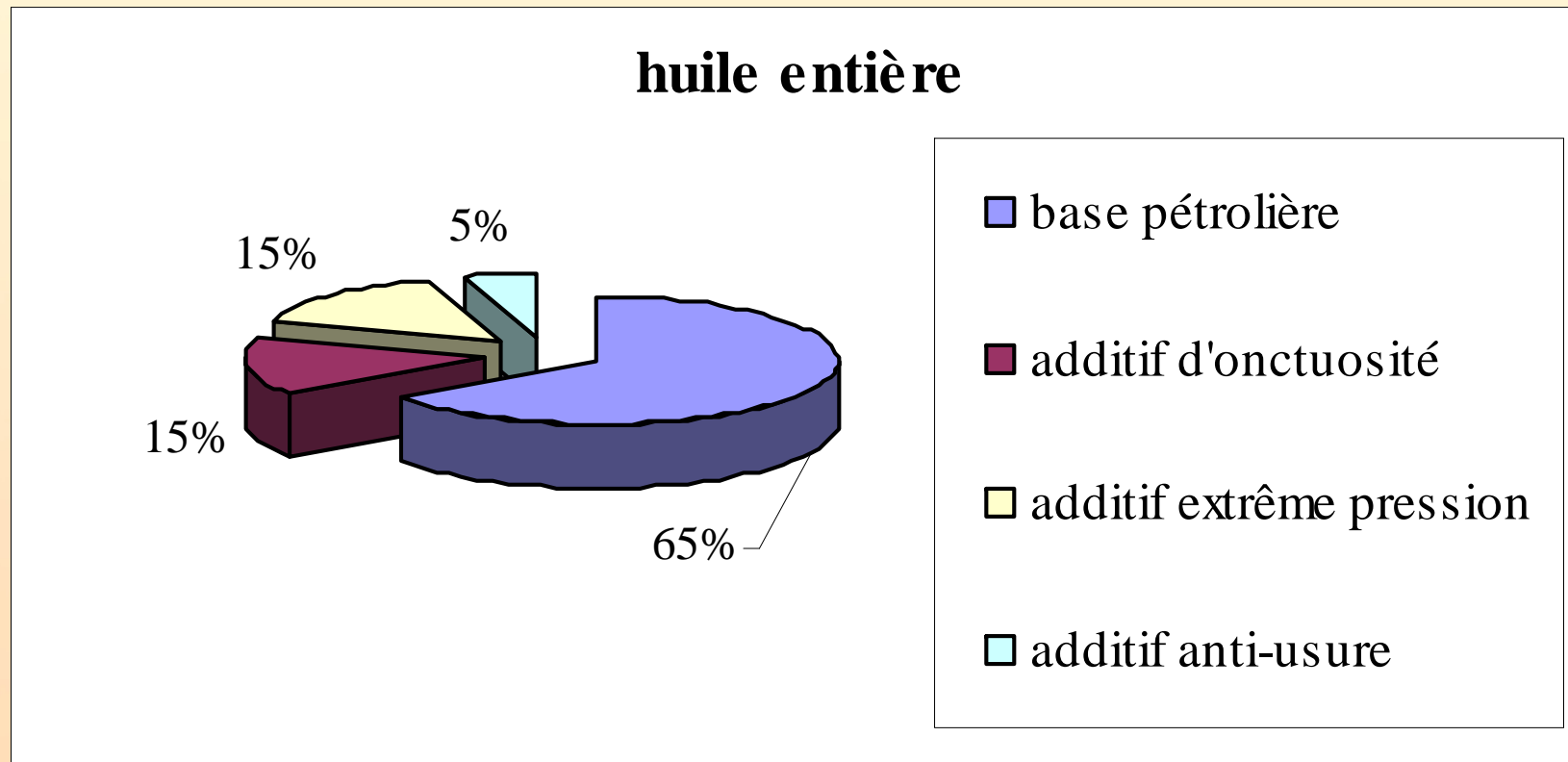
- semblables à celles réalisées dans les industries mécaniques
- utilisant des fluides de coupe, pour leurs propriétés lubrifiantes et de refroidissement
 - Les huiles entières
 - Les fluides aqueux

- **Opérations plus spécifiques du BTP :**

- utilisant des produits de démoulage pour faciliter la séparation entre l'élément de coffrage et le béton durci
 - Huiles minérales
 - Produits de synthèse
 - Huiles végétales

Usinage : les huiles entières

- **Bon pouvoir lubrifiant**
- **A base** d'huiles minérales pétrolières et plus rarement d'hydrocarbures de synthèse



Usinage : les fluides aqueux

- **Bon pouvoir réfrigérant**
- **Comprennent**
 - les émulsions : gouttelettes d'huiles dans l'eau stabilisées par un émulgateur
 - les solutions : composants (fréquemment produits de synthèse) solubles dans l'eau
- **Composition**
 - majorité d'eau
 - pour les émulsions proportion d'huile toujours faible, rarement >5%
 - additifs divers : anticorrosion, bactéricides, antimousses

Décoffrage

• Huiles minérales

- Huile ou base d'origine pétrolière
- Additifs divers : agents émulsifiants, anti-oxydants...
- Solvant (pétrole lampant, white-spirit, fuel)

• Huiles minérales neuves ou recyclées

- huiles recyclées : régénérées à partir d'huiles industrielles ou moteur usagées

- **Produits de synthèse**




- Ni huile, ni base pétrolière donc pas ou très peu de HAP
- Hydrocarbures de synthèse : polybutènes, polyisobutènes, polyalkylbenzènes « agents huileux » généralement utilisés en solution dans des hydrocarbures aliphatiques
- Additifs : principalement des tensio-actifs et des anti-oxydants

- **Huiles végétales**

- Pas de HAP
- Huile ou solvant végétal (soja, colza, tournesol, ester méthylique) en proportion variable
- Additifs (< 5%) : acide gras de tallol, 2,6-di-tert-butyl-para-crésol...

- Existence de mélange huiles végétales et coupe pétrolière type white spirit

Décoffrage

CLASSIFICATION SYNAD DES AGENTS DE DÉMOULAGE				
Appellation	Définition	Critères d'information		
		Sécurité feu	Santé	Environnement
VÉGÉTAL				
Pur Végétal 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration huile ou solvant végétal > 95% - Point éclair > 100°C - Biodégradabilité mini 60% en 28 jours selon NF EN ISO 9408 - OCDE 301 F - Aucun étiquetage sécurité 	★★★★★	★★★★★	★★★★★
A base Végétale 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration huile ou solvant végétal > 50% - Non inflammable (Point éclair > 61°C) - Biodégradabilité mini 60% en 28 jours après évaporation selon NF EN ISO 9408 - OCDE 301 F - Aucun étiquetage sécurité 	★★★★☆	★★★★☆	★★★★☆
Émulsion d'Huile Végétale 	<ul style="list-style-type: none"> - Biodégradabilité mini 60% en 28 jours selon NF EN ISO 9408 - OCDE 301 F - Aucun étiquetage sécurité 	★★★★★	★★★★★	★★★★☆
SYNTHÈSE				
Pur Synthèse	<ul style="list-style-type: none"> - Point éclair > 100°C - Aromatiques totaux < 1% 	★★★★★	★★★★☆	★★★★☆
Synthèse	<ul style="list-style-type: none"> - Solvants désaromatés - Point éclair > 61°C - Aromatiques totaux < 1% - Couleur Gardner 5 max 	★★★★☆	★★★★☆	★★★★☆
Émulsion d'Huile de synthèse	<ul style="list-style-type: none"> - Aromatiques totaux < 1% 	★★★★☆ à ★★★★★	★★★★☆	★★★★☆
MINÉRAL NEUF				
	<ul style="list-style-type: none"> - Couleur Gardner 10 maximum - Solvants à teneur en aromatiques < 1% 	★★★★☆ à ★★★★★	★★★★☆	★★★★☆
RECYCLÉ				
	<ul style="list-style-type: none"> - Conforme aux directives du Conseil des Communautés Européennes n° 85/467/CEE de 1^{er} octobre 1985 J.O. des Communautés Européennes L269 du 11 octobre 1985 - Absence de Métaux Lourds 	★★★★☆ à ★★★★★	★★★★☆	★★★★☆

Copyright SYNAD 2003

SYNAD. Classification des agents de démolage (2004)

Produits contenant des HAP

- **Opérations d'usinage :**

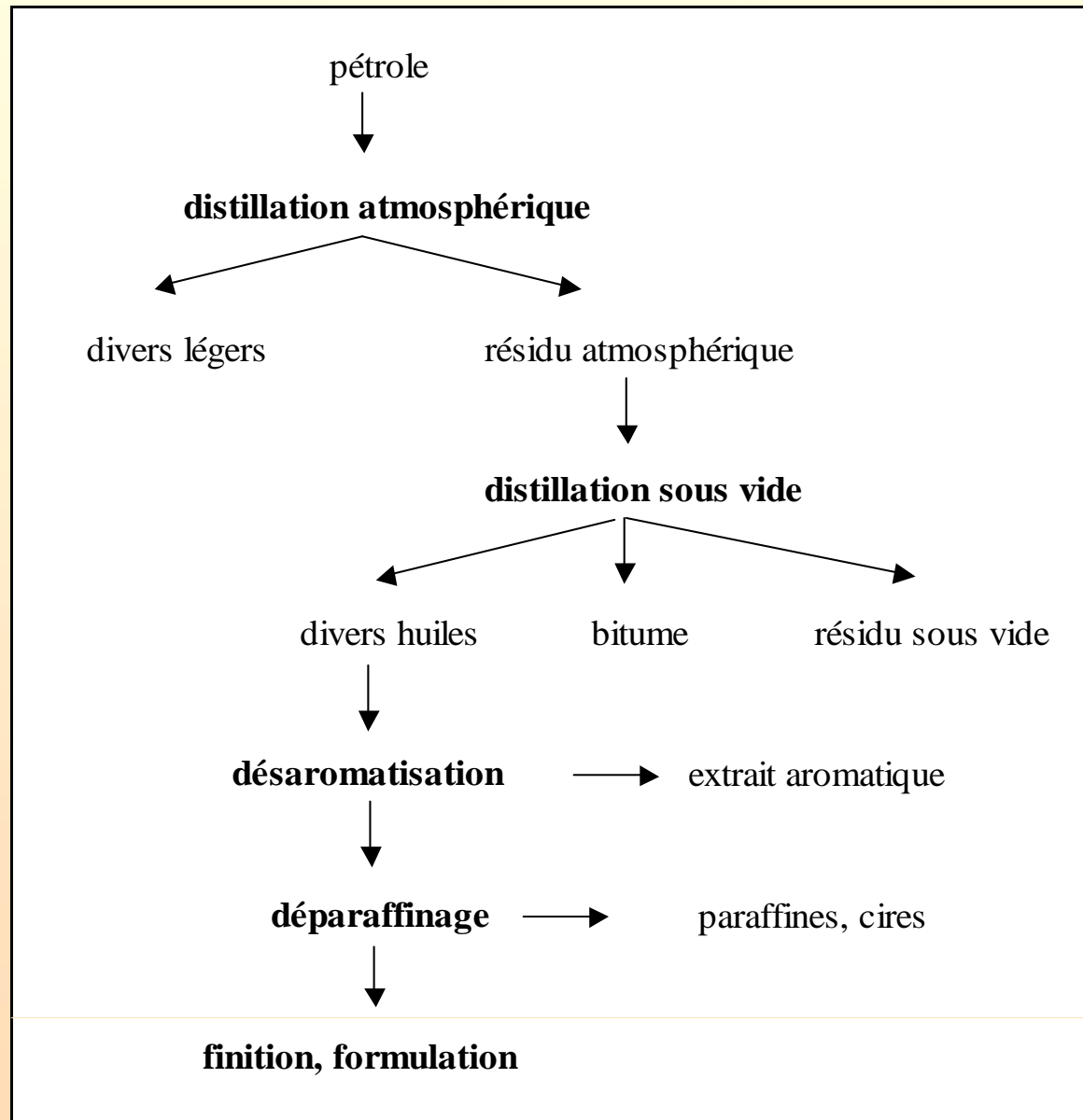
- Les huiles entières : huiles minérales pétrolières ou huiles de synthèse
- Les fluides aqueux*

- **Opérations de décoffrage :**

- Huiles minérales
- Produits de synthèse
- Huiles végétales

** il y en a dans les émulsions, mais peu du fait de la dilution dans l'eau*

Elaboration d'une huile minérale pétrolière

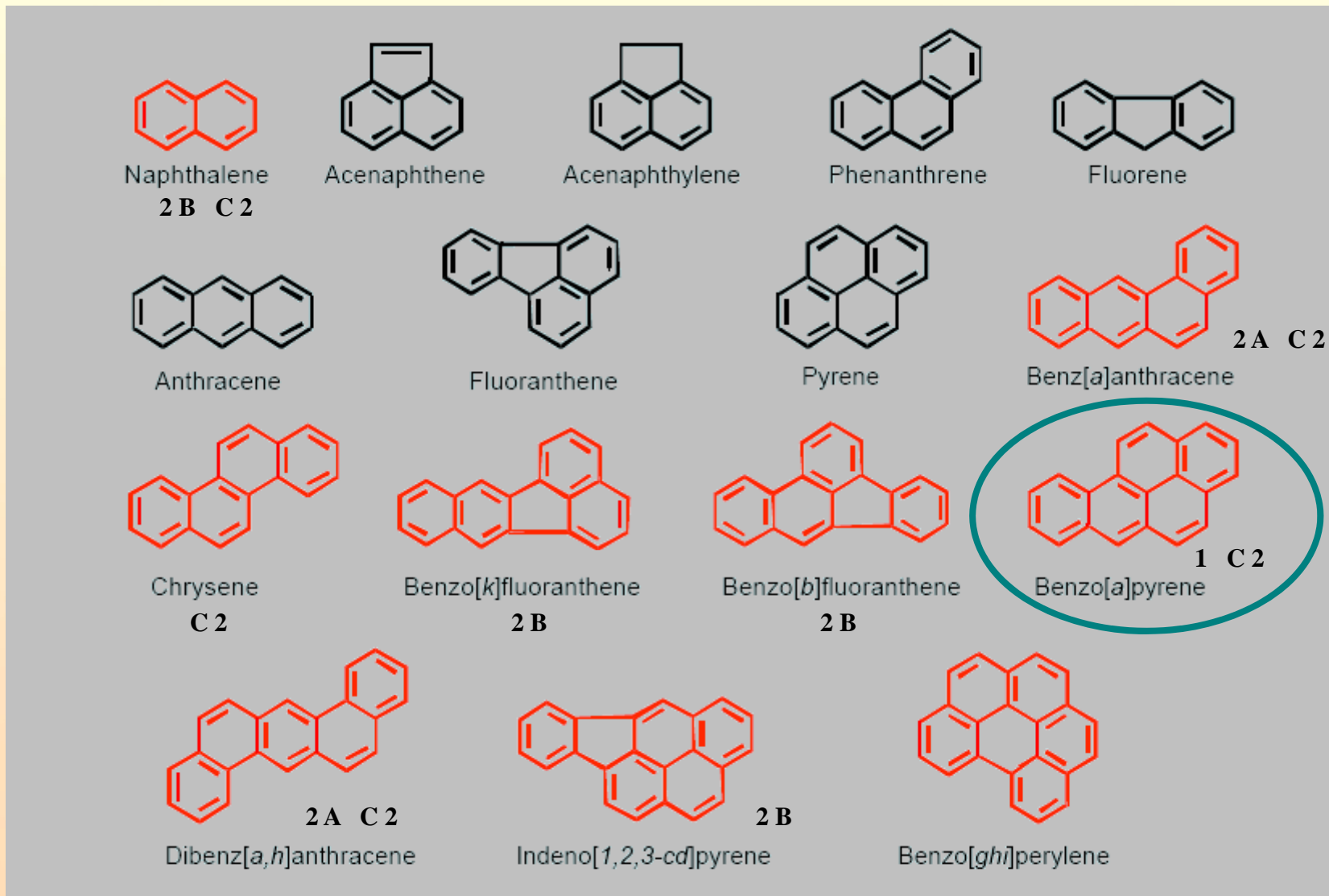


Constituants d'une huile minérale pétrolière

- **les paraffines** : alcanes de C19 à C45
- **les naphènes** : cycloalcanes surtout sous forme de cyclopentanes et cyclohexanes alkyles mais aussi polycycloparaffines comportant jusque 7 cycles
- **les aromatiques, polyaromatiques (HAP) et polyaromatiques méthylés** : le nombre de cycles pour les polyaromatiques peut être de 3 à 8 pour les fractions très lourdes
- **les hétérocycles** : soufrés, azotés

Principaux HAP

Liste des 16 HAP à rechercher prioritairement et définie par l'EPA

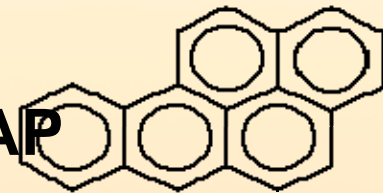


Effets sur la santé

- **Cancérogènes** (certains) ou initiateurs d'effets toxiques non cancérogènes (*irritation, allergie, troubles divers...*)



- **Principal représentant** de la famille des HAP cancérogènes le **Benzo[a]Pyrène (BaP)**



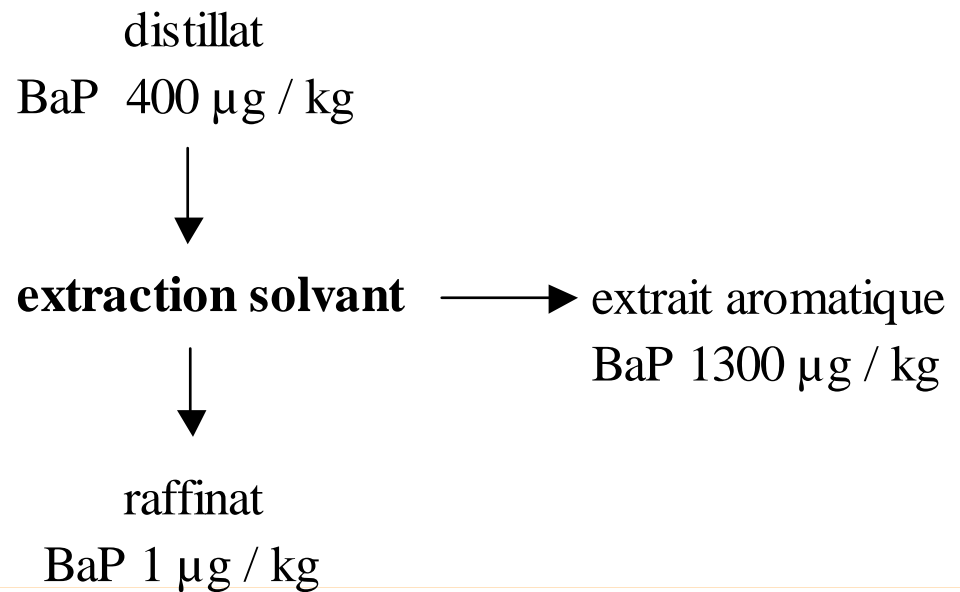
- Provoque des tumeurs (*poumon, vessie, peau, foie...*) chez plusieurs espèces animales (*dont l'homme*) après
 - Inhalation
 - Ingestion
 - Contact cutané

BaP : classé **C2** par CEE & **1** par le CIRC

Teneur en BaP dans les huiles

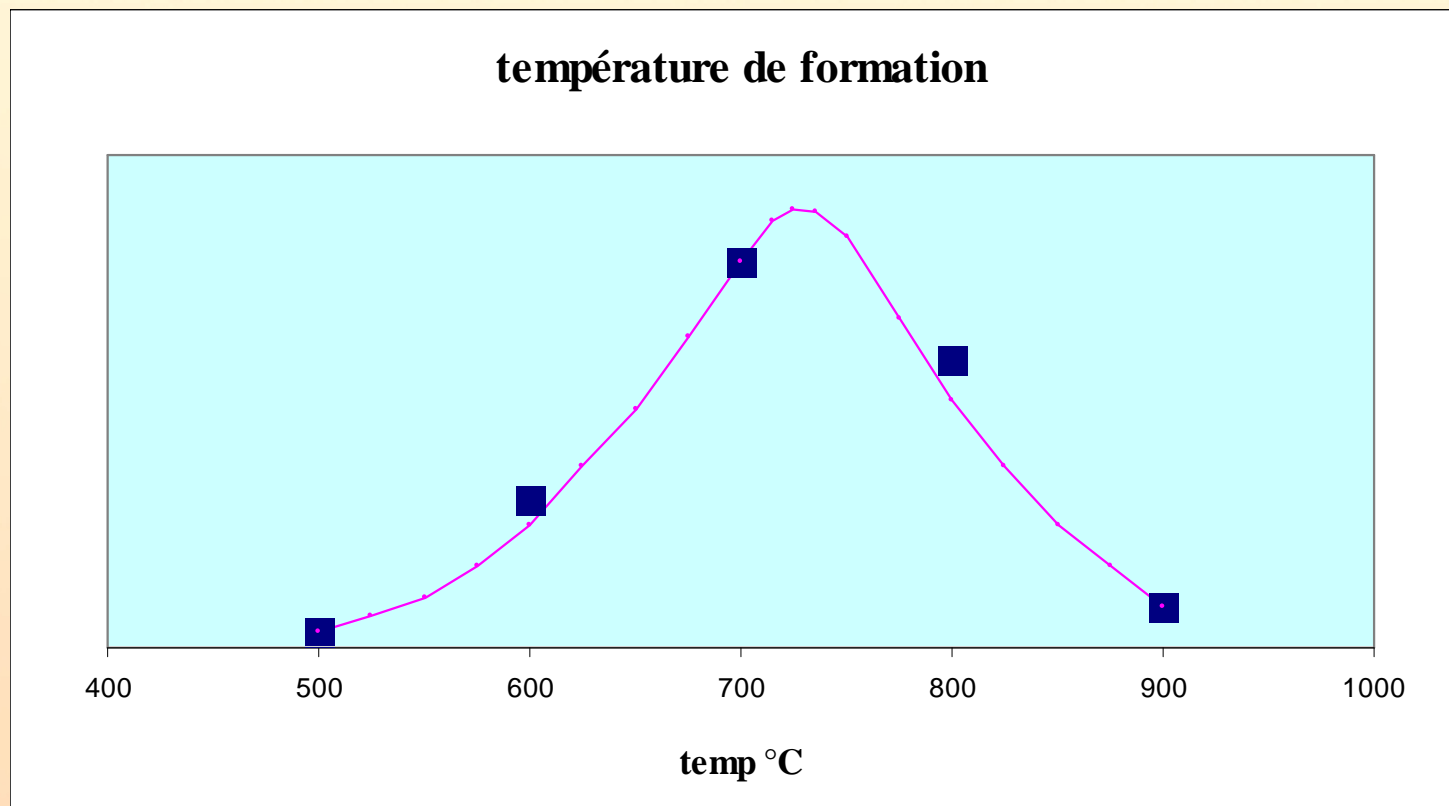
- **Fluides neufs** : dépend de la sévérité du raffinage du distillat utilisé comme huile de base

extraction par solvant
(furfuraldéhyde)
à chaud
et / ou
hydrogénation
catalytique à chaud
et sous pression



Teneur en BaP dans les huiles

- **Fluides usagés** : pour certaines utilisations, possibilité d'enrichissement de l'huile en HAP, (phénomène de pyrosynthèse)



Ne concerne à priori pas d'opération dans le BTP

Teneur en BaP dans les huiles

- **Huiles recyclées**

- **Souvent à partir d'huiles vidange moteur thermique très enrichies en BaP (plusieurs mg/kg)**
 - **Après régénération, obtention d'huiles encore chargées (10 à > 100 µg/kg de BaP) utilisées par certains fabricants pour formuler leurs huiles de coupe dans les années 70-80**
 - **Dans les années 70-80, certaines huiles de décoffrage avec des teneurs en HAP importantes notamment lors de l'utilisation d'huiles industrielles peu coûteuses ou d'huiles usagées non régénérées**

BTP concerné par ces fluides surtout par le passé

• Par inhalation

- Travail en présence de brouillards d'huile et en l'absence de protections collectives et individuelles
 - Usinage : phénomène mécanique engendré près du point d'impact entre huile et pièces tournantes entraînant la formation de microparticules dispersées dans l'atmosphère + vapeurs d'huiles recondensées + fumées si conditions d'usinage sévères
 - Décoffrage : pulvérisation d'huile de décoffrage dans les ateliers de préfabrication et sur chantiers mal ventilés (ex : traitement des banches)

Exposition professionnelle aux HAP des huiles

- **Par contact cutané**

- **direct** : manipulation de pièces, outils, équipements recouverts d'huile en l'absence de protection cutanée (gants, tabliers), éclaboussement, projection ...
- **indirect** résultant de l'imprégnation progressive des vêtements de travail

Fluides de coupe et Cancers

• Etudes épidémiologiques

récentes d'origine américaine réalisées dans les ateliers d'usinage de l'industrie automobile, résumées par les experts du NIOSH

- **Cancers cutanés** : risque de **cancers de la peau (scrotum, avant-bras)** associé à des expositions anciennes (avant 1975) aux huiles entières (à l'époque peu raffinées et riches en HAP).
- Existence d'arguments en faveur d'une relation entre les fluides de coupe et les localisations cancéreuses suivantes : **larynx, pancréas, rectum et vessie**. Ces cancers seraient associés essentiellement aux huiles entières.
- Principaux Agents causaux : **HAP**
 - *Remarque : Arguments limités pour localisations cancéreuses : œsophage et estomac (fluides aqueux et N-nitrosodiéthanolamine NDELA)*

Criteria for a Recommended Standard. Occupational exposures to metalworking fluids.
NIOSH, January 1998

Huiles minérales et Cancers

- **Classification CIRC**

- **Huiles non traitées et modérément traitées : groupe 1**
- **Huiles hautement raffinées : groupe 3**

- **Classification Union Européenne**

- **Contrôle pour les huiles neuves de base : non classées comme cancérogènes si contient moins de 3% d'extrait diméthylsulfoxyde mesuré selon la méthode IP 346 (norme NF T 60.605)**

Tableau des maladies professionnelles

- **Tableau 36 bis**

- **Révision récente (janvier 2009) du tableau, dont l'intitulé devient :**
« **Affections cancéreuses provoquées par les dérivés suivants du pétrole : huiles peu ou non raffinées et huiles minérales régénérées utilisées dans les opérations d'usinage et de traitement des métaux, extraits aromatiques, résidus de craquage, huiles moteur usagées ainsi que suies de combustion des produits pétroliers** »
- **Et qui met donc particulièrement l'accent sur la notion :**
 - D'huiles peu ou non raffinées**
 - D'huiles régénérées**
 - D'huiles moteur usagées**

Huiles minérales et Cancers

- **Jusqu'à la fin des années 70** : utilisation importante? d'huiles insuffisamment raffinées.
- **Depuis les années 80** : utilisation plus fréquente d'huiles neuves hautement raffinées, risque cancérogène (HAP) maintenant limité.

Attention à l'utilisation d'huiles usagées!

Autres pathologies non attribuables aux HAP

- **Affections cutanées**

- **Tableau Maladies professionnelles n° 36**
 - **travaux d'usinage et ceux de décoffrage : papulo-pustules, dermites irritatives et lésions eczématiformes**
 - **travaux comportant la pulvérisation d'huiles minérales : granulome cutané avec réaction gigantofolliculaire**
+bouton d'huile, kératose...

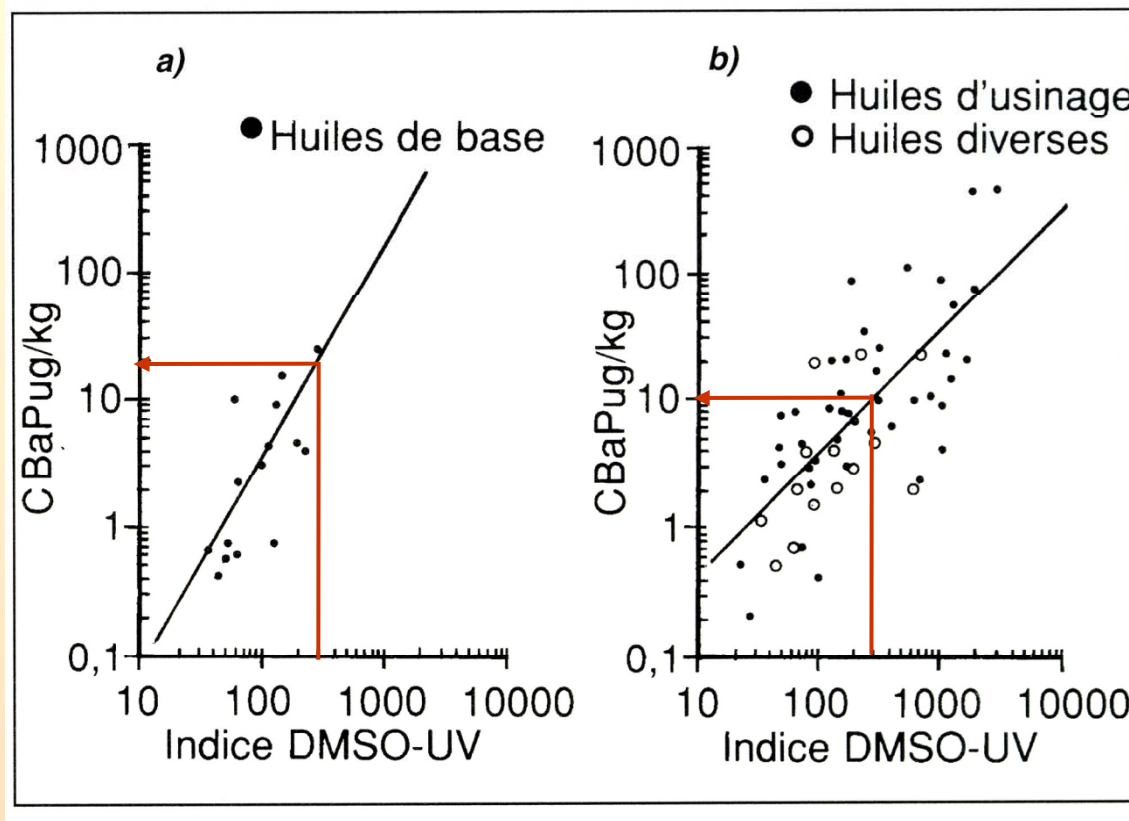
- **Affections respiratoires**

- **Tableau Maladies professionnelles n° 36**
 - **travaux exposant à l'inhalation de brouillards d'huile minérale : insuffisance respiratoire**
+irritation des voies respiratoires, asthme, pneumopathies...

Evaluation de l'exposition aux huiles et recommandations

- **Exposition cutanée – potentiel cancérogène d'une huile**
 - **Détermination de la teneur en HAP totaux par mesure de l'indice DMSO-UV (ND 2013-162-96)**
 - applicable à la majorité des huiles entières neuves
 - valeur seuil : 300 (R370 1994) *garantissant une bonne probabilité de non-toxicité*
 - **Détermination de la teneur en BaP dans les huiles**
 - Analyse par Chromatographie Liquide (CLHP) avec commutation de colonne et détection par fluorimétrie (méthode INRS)
 - « Valeur seuil » évaluée à ~ voire < 20 -30 µg/kg

Evaluation de l'exposition aux huiles et recommandations



Relation entre l'indice DMSO-UV et la concentration en BaP

Relation entre les 2 déterminants justifiant « quelques µg/kg »

Acceptable : 20-30 µg/kg

Idéalement : 1 ou quelques µg/kg après formulation

ND 2013-162-96

Évaluation de l'exposition aux huiles et recommandations

- Exposition respiratoire

- § Concentration en brouillard d'huiles (fluides d'usinage)

- valeurs de référence pour la fraction inspirable :

0,5 mg/m³

**valeur d'objectif CNAM-INRS (méthode MétroPol 099) et
recommandation 1998 du NIOSH**

- si huile exempte de toute substance cancérigène
ou toxique particulière

- § Concentration en HAP (BaP) (méthode MétroPol 011)

recommandation CNAM :

BaP atmosphérique : 150 ng/m³

D'après *Guide pratique de ventilation n° 6 - Captage et traitement des aérosols de fluides de coupe*. Paris, INRS 2005, ED 972.

Résultats – BaP dans les huiles

- **Données enquête CERIB** avec la participation des **CRAM** et de **l'INRS (2003)** :

15 huiles de décoffrage les plus utilisées sur 4 régions

fournisseur	repère	nature	BaP (µg/kg)
A	1	minérale	2
	2	minérale	125
	3	minérale	<1
	4	base végétale	
B	5	minérale	82
	6	minérale	8
	7	minérale	48
C	8	base végétale	
	9	minérale	3
	10	base synthèse	11
D	11	minérale	78
	12	base végétale	
E	13	base synthèse	<1
F	14	minérale	2
G	15	base végétale	

9 huiles minérales
4 bases végétales
2 bases synthèse

D'après Guide pour la prévention des affections liées aux huiles de démoulage.
CERIB octobre 2006 et **données LICE**

Résultats – BaP dans les huiles

- Données CRAM des Pays de la Loire (2008)

fournisseur	Référence interne	nature
A	1	minérale
	3	minérale
	6	végétale
	12	minérale
B	2	minérale
C	4	végétale
D	5	végétale
	9	végétale
	8	synthèse
E	7	végétale
F	10	minérale
G	10 bis	végétale
H	13	végétale
	14	végétale
	15	végétale
I	16	minérale

6 huiles minérales
9 huiles végétales
1 huile de synthèse

← Traces HAP

Site de préfabrication – Photo 1

- Fabrication de produits béton pour le BTP



Photo CRAMPL

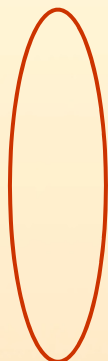
Site de préfabrication – Photo 2

- Fabrication de produits béton pour le BTP



Photo **CRAMPL**

Sites de préfabrication A et B Expositions atmosphériques (2004)

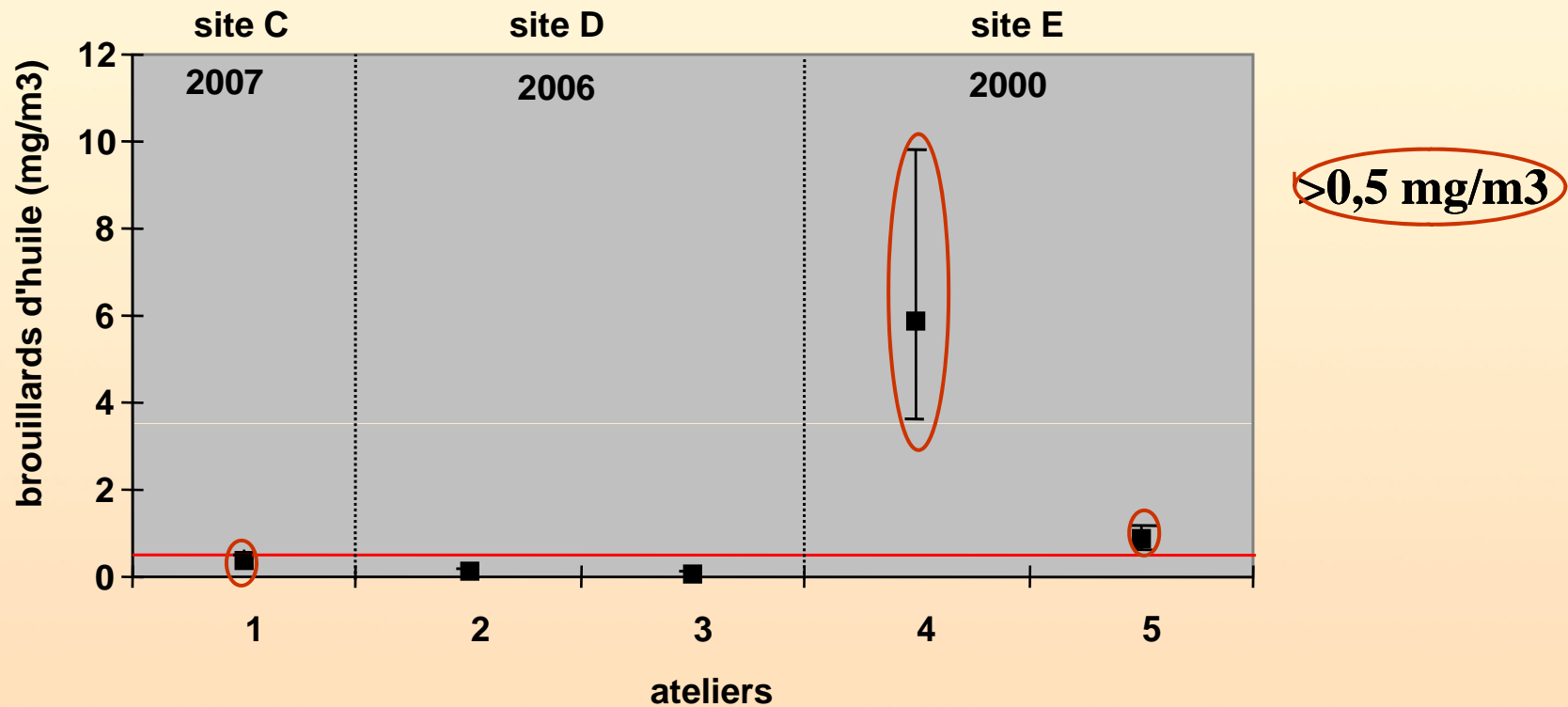


>0,5 mg/m³

**Huile utilisée
BaP = 11 µg/kg**

**Cadence plus soutenue dans site A que B
Atelier 1 plus confiné et moins aéré que 2**

Sites de préfabrication C, D et E Expositions atmosphériques



D'après données **LICO** et **CRAM** de Bretagne

Fluides de coupe - Exposition atmosphérique des salariés

- **Concentrations atmosphériques en BaP** de l'ordre de quelques ng/m^3 , ($\ll 150 \text{ ng}/\text{m}^3$ valeur recommandée),
Brouillards d'huile (fraction soluble dichlorométhane) $< 0,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ pour 60 % des valeurs (base de données COLCHIC 1996-2000)
article CND 186 du 1er trimestre 2002
- **Pour arriver à $150 \text{ ng}/\text{m}^3$, il faudrait par exemple 15 mg de BaP par kg d'huile et un brouillard à $10 \text{ mg}/\text{m}^3$!!!**

Evolution des 30 dernières années

- **Utilisation d'huiles minérales raffinées**
- **Utilisation d'huiles de décoffrage recyclées formellement déconseillée par l'INRS**
- **Substitution par des huiles de synthèse, huiles végétales**
- **Règles plus contraignantes pour les huiles entières et fluides aqueux : captage et traitement des brouillards**
- **Évolutions des techniques d'usinage**

Prévention

- **Fluide d'usinage**

Rappel à l'utilisateur des mesures déjà connues (mais pas suffisamment suivies) de prévention collective et individuelle

bonnes pratiques générales à adopter : [plaquette INRS ED 907](#)

- **Décoffrage**

- Information – formation des salariés
- Hygiène
- Choix des agents de démoulage avec substitution des produits les plus dangereux ([classement SYNAD +FDS](#))
- Mesure de prévention technique
- Protections collectives (atelier de préfabrication)
- Protections individuelles

Références spécifiques huiles de démoulage

Produits de démoulage des bétons. Composition, dangers, mesures de prévention
Paris, INRS, ED 6017, Aide-mémoire technique, 2007.

Guide pour la prévention des affections liées aux huiles de démoulage. *CERIB*
octobre 2006

Classification des agents de démoulage *SYNAD.*

Mémo-pratique « Huiles de décoffrage » A4 M 07 97. *OPPBTP*

Site FORSAPRE. Fiche Actualisée de Nuisance : huiles minérales.
GNM ST BTP