

C.M.R. et PRODUITS DE SUBSTITUTION

Docteur J.P. BAUD

Médecin Conseil
OPPBT CR Centre-EST

D. PAYEN

Ingénieur chimiste
S.E.R.A.

O.P.P.B.T.P Comité National

F.X. THOMAS

Ingénieur Conseil Chimie
CRAM Rhône-Alpes

« L'employeur est tenu de réduire l'utilisation d'un agent C.M.R. (ou d'un agent chimique dangereux) en le supprimant ou en le remplaçant, dans la mesure où cela est techniquement possible , par une substance, une préparation ou un procédé qui n'est pas dangereux ou est moins dangereux pour la santé ou la sécurité des travailleurs. »

⇒ Loi du 31 Décembre 1991.

⇒ Décret du 1er Février 2001 (Décret C.M.R.): art. R 231-56 -2.

⇒ Décret du 23 Décembre 2003 sur la prévention du risque chimique: art. R 231-54 -6.

LES PRODUITS C.M.R.

- **Sont-ils indispensables?**
- **Sont-ils substituables?**

LES FIBRES CERAMIQUES REFRACTAIRES

- Commercialisées depuis les années 1950.
- Fibres de silicate d'aluminium utilisées dans l'isolation thermique industrielle pour des applications pouvant atteindre 1450°C.
- Classées par la directive européenne 97/69/CE du 5 Décembre 1997 cancérogènes de catégorie 2: « substance devant être assimilée à une substance cancérogène pour l'homme ».
- Directive transposée en droit français par l'arrêté du 28 Août 1998.
- L'étiquetage des fibres céramiques réfractaires et des préparations en contenant plus de 0,1% en poids comporte:
 - ⇒ le pictogramme toxique.
 - ⇒ la phrase de risque R 49: « peut causer le cancer par inhalation »

PRODUITS DE SUBSTITUTION

- Fibres de verre pour isolation haute température: 1050°C voire 1250°C.
- Taux plus important d'oxydes alcalins et alcalino-terreux (Na_2O , K_2O , CaO , MgO , BaO ...) leur conférant une solubilité plus importante (donc faible biopersistance) dans les milieux biologiques, notamment dans le poumon.
- Classées cancérigènes de catégorie 3: « substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles ».
- Problème technique: sublimation à l'eau.

LES PEINTURES

LES PIGMENTS

- Peintures industrielles: structures et charpentes métalliques, tuyauteries...:
 - ⇒ pigments jaune, orangé, rouge, vert: chromate de plomb (toxique pour la reproduction catégorie 1).
 - ⇒ substitution possible, mais au cas par cas:
 -) tons vifs (rouge, jaune-orangé...): pigments organiques mais moins couvrants et jusqu'à trois fois plus chers.
 -) tons clairs (sable, brique...): pigments minéraux non toxiques (exemple: oxydes de fer, dioxyde de titane...) également plus chers: +20%.

LES PIGMENTS

- Peintures bâtiment: béton, pierre, bois...
 - ⇒ substitution du chromate de plomb déjà effectuée par les principaux fabricants: pigments minéraux: dioxyde de titane, oxydes de fer, de zinc ou de chrome (III) ..., pigments organiques: dérivés de la phtalocyanine et du pérylène, noir de carbone...
 - ⇒ attention aux « petits » fabricants: fabrication de pigments verts en mélangeant du jaune (chromate de plomb) et du bleu alors qu'ils peuvent être obtenus avec de l'oxyde de chrome(III).

LES COMPOSES ANTI-CORROSION

- Orangé de molybdène: Toxique pour la reproduction-R 61.
- Minium de plomb (tétra-oxyde de plomb): Toxique pour la reproduction-R 61:
 - ⇒ anti-corrosion orangé pratiquement abandonné depuis les années 70.
 - ⇒ remplacé par des chromates de zinc (cancérogène de catégorie 1) ou de strontium (cancérogène de catégorie 2).
 - ⇒ substitution possible par du phosphate de zinc ou du phosphate d'aluminium: coût: + 10 à 20%.

LES ETHERS DE GLYCOL

- Présents dans les peintures en phase aqueuse.
- Suppression pratiquement totale, depuis 1993, des éthers de glycol visés par le décret du 1er Février 2001: ethylglycol, méthylglycol et leurs acétates (toxiques pour la reproduction de catégorie 2).
- Substitution par d'autres dérivés de l'éthylène glycol chimiquement plus proches (butyldiglycol et butylglycol notamment) ou des dérivés du propylène glycol.
- Coût sensiblement identique.

LES DEGRAISSANTS

LE TRICHLORETHYLENE

- Utilisé pour le dégraissage et le nettoyage de pièces métalliques.
- Classé comme cancérogène de catégorie 2: directive européenne 2001/59/CE du 6 Août 2001 transposée en droit français depuis Juillet 2002.
- Produits de substitution:
 -) solvants pétroliers non inflammables (point d'éclair $> 55^{\circ}\text{C}$).
 -) mélanges d'esters synthétiques et d'agents tensio-actifs.
 -) solvants verts, biodégradables.

LES PRODUITS DE TRAITEMENT
DES BOIS

LES LASURES

- Utilisées pour protéger et teindre le bois.
- Contiennent parfois des produits visés par le décret du 1er Février 2001 (fongicides, bactéricides...) mais toujours en concentration inférieure aux limites réglementaires d'étiquetage.

FONGICIDES: C.C.A.

- Association de sels hydrosolubles de chrome, cuivre et arsenic: anhydride chromique (cancérogène de catégorie 1), oxyde cuivreux, et trioxyde ou pentoxyde d'arsenic (cancérogènes de catégorie 1).
- Destiné au traitement des bois extérieurs: poteaux, chalets, mobilier de jardin, jeux d'enfants...
- Interdit dans certaines applications par le Décret n° 2004-1227 du 17 Novembre 2004.
- Produit de substitution possible: préparation associant des composés minéraux du cuivre (hydroxycarbonate cuivrique) et des ammoniums quaternaires (chlorure de benzalkonium).

- Une étude I.N.R.S. a montré que le risque cancérogène lié au chrome et à l'arsenic était négligeable en cas d'usinage des bois traités par les fongicides C.C.A.

LA CREOSOTE

- Liquide brun-noir huileux obtenu par distillation fractionnée des goudrons de houille.
- Xyloprotecteur et imperméabilisant pour les traverses de rail et les poteaux électriques en bois.
- Mélange complexe d' H.A.P. et de composés phénoliques.
- Cancérogène de catégorie 2.
- Emploi limité par l'U.E. (directive 2001/90/CE du 26 Octobre 2001) transposée en France par l'arrêté du 2 Juin 2003.
- Peut être utilisé lors de traitement curatif in situ si la teneur en benzo(a)pyrène est inférieure à 0,005% en poids et que la teneur en phénols extractible par l'eau est inférieure à 3% en poids.
- Remplacement du bois par du béton.

LES PRODUITS NOIRS

GOUDRON

- Obtenu par distillation de matières volatiles recueillies au cours de la pyrolyse de la houille.
- Classé cancérogène de catégorie 1.
- Riche en H.A.P.: teneur en benzo(a)pyrène (BaP) -cancérogène, mutagène et toxique pour la reproduction de catégorie 2- pouvant atteindre jusqu'à 5g/kg.
- Concentration atmosphérique en BaP retrouvée entre 1 et 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ lors de la mise en oeuvre à chaud d'enrobés à base de goudron.
- Valeur limite en benzo(a)pyrène recommandée par la C.N.A.M.: 0,15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

GOUDRON

- Abandonné depuis le début des années 50 comme liant de revêtement routier.
- Produits composés: bitume (60%)-goudron (40%): pour réalisation de revêtements anti-kérosène (pistes d'aéroport, stations services, dépôts d'hydrocarbures...) jusque dans les années 80. Remplacés par des structures béton puis par des bitumes anti-kérosène sans goudron.

BITUME

- Obtenu par distillation fractionnée du pétrole.
- Non classé par l'Union Européenne (groupe 3 – inclassable quant à leur cancérogénicité pour l'homme - par le C.I.R.C.).
- Utilisé actuellement comme liant de revêtement routier (3,3 millions de tonnes par an).
- Faible teneur en BaP: < 2 mg/kg.
- Concentration atmosphérique en BaP retrouvée lors d'études récentes: <0,010 µg/m³.
- Essais en court d'enrobés verts (liant à base de matières premières renouvelables d'origine agricole)

BITUME FLUXE

- Bitume amolli par l'ajout d'huile de fluxage de faible volatilité pour réalisation d'enduits superficiels ou d'enrobés à froid.
- Autrefois: huile de houille: 11 à 12%, riche en BaP (>100 mg/kg).
- Actuellement: huiles d'origine pétrolière voire végétales (colza...).
- Remplacement des bitumes fluxés par des émulsions de bitume.

LES HUILES DE DECOFFRAGE DU BETON

- Autrefois fabriquées à partir d'huile industrielle peu coûteuse, avec des teneurs en H.A.P. très importantes notamment lors d'utilisation d'huiles usagées ou recyclées.
- Actuellement, les fabricants proposent des huiles minérales de synthèse avec ou sans solvant hydrocarboné (très faible teneur en H.A.P.), des cires liquides de démoulage et des huiles végétales sans solvant

LE CIMENT

- Le chrome VI (classé comme cancérogène de catégorie 2) est présent sous forme d'impuretés à des teneurs très faibles (quelques p.p.m. à quelques dizaines de p.p.m.), mais il n'existe aucun lien documenté entre exposition au ciment et excès de cancer cutané.
- La directive 2003 /53 /CE du 18 Juin 2003 interdit la mise sur le marché et l'utilisation de ciment dont la teneur en chrome VI est supérieure à 0,0002% du poids sec à compter du 17 Juin 2005.
- Dans certains pays (Allemagne, Danemark, Finlande, Suède) la diminution du chrome VI est obtenue par adjonction de sulfate ferreux lors du broyage entre le clinker et le gypse permettant de réduire le chrome VI soluble en chrome III insoluble.

CONCLUSIONS

- La substitution des agents C.M.R. doit être une priorité.
- Grâce aux progrès industriels, des produits C.M.R. avérés ont pu être avantageusement remplacés sur le plan technique par des procédés, des substances ou des préparations moins dangereux pour la santé et la sécurité des travailleurs.
- La vigilance doit être maintenue car ces matériaux de substitution ne sont pas toujours dénués de toxicité et les études épidémiologiques ne disposent pas toujours d'un recul suffisant pour affirmer leur innocuité.