



EVALUATION DU RISQUE CHIMIQUE DANS UNE PME DE TRAITEMENT DE SURFACE DES METAUX A L'AIDE DE LA DEMARCHE REGETOX

Mémoire présenté par Kathleen Herbiet en vue de l'obtention
du Diplôme d'Etudes Spécialisées en Médecine du travail
Année académique 2005-2006

INTRODUCTION

■ Présentation de l'entreprise étudiée

- PME spécialisée dans le traitement de surface des métaux
 - **Électrolytique: zingage, cadmiage**
 - **Chimique: passivation chromique et nitrique, phosphatation**
- Effectifs: 7 personnes dont 4 ouvriers
- En cours de fusion: extension prévue

■ Situation de départ

- Premières réalisations par conseiller en prévention non formé
- Analyse de risque générale avec le SEPP
- Pas d'analyse du risque chimique

INTRODUCTION

+ Motivations

- Acquérir une expérience pratique en toxicologie
- Situation complexe nécessitant approche méthodique
- Entreprise devant effectuer son analyse de risque chimique

+ Objectifs

- Etude par méthode semi-quantitative d'évaluation des risques chimiques : limiter monitoring
- Mise en place d'une évaluation continue en interne

3

S.E.P.P. - E.D.P.B.



INTRODUCTION

+ Le traitement de surface

- Définition: opération ayant pour but de modifier l'aspect et la fonction de la surface des matériaux
- Exemples: meulage, trempe, électrodéposition, galvanisation, peinture primaire, conversions chimiques
- Déroulement: trempage dans des bains successifs
 - Préparation: dégraissage, décapage
 - Traitement: électrodéposition ou phosphatation
 - Finition: passivation chromique, huilage
 - Séchage: four ou essoreuse

4

S.E.P.P. - E.D.P.B.



METHODOLOGIE

La démarche REGETOX (1)

- Présentation: évaluation semi-quantitative du risque au poste de travail en 2 étapes
 - **Hierarchisation des risques liés aux produits: calcul des « risques potentiels » (INRS 2000): priorisation des produits d'un atelier**

Exposition potentielle	5	17	12	7	2	1
	4	20	15	11	5	3
	3	23	19	13	9	4
	2	24	21	16	10	6
	1	25	22	18	14	8
	1	2	3	4	5	
Classe de danger						

5

S.E.P.P. - E.D.P.B.



METHODOLOGIE

La démarche REGETOX (2)

- Evaluation semi-quantitative du risque: Méthode HSE (1998): concentration atmosphérique estimée de chaque substance + méthode de protection collective
 - **Volet toxicologique (Brooke): estimation du danger: 5 classes (E; S) + gamme de concentrations atmosphériques permises**
 - **Volet hygiène industrielle (Maidment): évaluation de l'exposition (5 bandes) + comparaison à l'exposition permise: conformité ?**

6

S.E.P.P. - E.D.P.B.



	Hiérarchisation du risque (INRS)	Evaluation du risque (HSE)
Danger	Phrases de risque pour la santé / produit chimique (fiche de sécurité)	Phrases de risque pour la santé / substance chimique (fiche de sécurité – bases de données toxicologiques)
Exposition	- quantité annuelle / produit ; - fréquence d'utilisation / produit.	- quantité par opération ; - degré de dispersion : poussières (fines, moyennes, grosses) – liquides (température d'ébullition et de process) ; - niveau de protection collective.
Résultats	Classement des produits d'un atelier ou de toute l'entreprise par ordre de priorité	Estimation du risque: respect ou non de la santé du travailleur effectuant l'opération concernée pour une exposition de 8 heures/jour et recommandation du niveau de protection collective adéquat pour la situation étudiée.

7 S.E.P.P. - E.D.P.B. mensura Protecting your human capital

METHODOLOGIE

La démarche REGETOX (3)

- Limitations:
 - Produits sans étiquetage CE
 - Produits de dégradation thermique
 - Poussières de bois, silice
 - Fibres, aérosols, déchets
 - Intermédiaires de réaction
 - Gaz
- Justification du choix
 - Approche intégrée: entièreté de l'entreprise/atelier
 - Semi-quantitatif: limitation mesurages atmosphériques
 - Orientation PME
 - Support électronique « prêt-à-l'emploi »

8 S.E.P.P. - E.D.P.B. mensura Protecting your human capital

METHODOLOGIE

Etapes du travail

- Récolte des données
 - Entreprise: FDS, quantités 2005, fréquences
 - Fichier Excell
 - Vérification des données toxicologiques
- Etape INRS:
 - Base de données produits (62)
 - Base de données substances (78)
 - Un seul atelier défini
 - Score INRS
- Visites des postes de travail
- Etape COSHH
 - Définition atelier COSHH et poste de travail = cuve
 - Prise en compte de la mise en solution des produits
 - Définition des situations de travail traitement/rajout

9

S.E.P.P. - E.D.P.B.



METHODOLOGIE

Etapes du travail

- Le problème des aérosols
 - Limitation de REGETOX
 - Recherche de littérature
 - Guide de ventilation « cuves de traitement de surface » de l'INRS

TABLEAU II
NIVEAU GLOBAL DE RISQUE

Indice d'émission	Indice de toxicité			
	A	B	C	D
1	I	II	II	V
2	I	II	III	V
3	II	III	IV	VI
4	IV	IV	VI	VI

- Tests atmosphériques par buvards

10

S.E.P.P. - E.D.P.B.



RESULTATS ET DISCUSSION

Etape INRS

- Situation au 31/12/05
- Tableau des scores INRS
- Discussion
 - Vérification des résultats
 - Effets de l'attribution des classes de danger
 - Résultats principaux (classe 3 et 2)
 - Intérêt de cette étape:
 - ✘ Cibler les produits prioritaires (rangs 1-8) pour COSHH: 90% du risque potentiel
 - ✘ Mais effet des mélanges: prise en compte de plus de produits en pratique



11

S.E.P.P. - E.D.P.B.

RESULTATS INRS

Mécadigit INRS

Score de l'atelier: 322607

Code produit	Produit	Risque Santé	VLE	Priorité	Position class.	Risque potentiel	Cumul	Risque sécurité	Risque environ.
82	Acide chlorhydrique 28%	R34, R37*	✓	3	3	31,00 %	31,00 %		
114	Covenprep 120 CONFIDENTIEL	R35, R37*	✓	3	5	9,30 %	40,30 %		
101	Lanthane TR 175 part A	R34, R42/43*	✓	3	5	9,30 %	49,60 %		
58	Finidip Yellow 340 ++	R26, R35, R37, R45, R46, R62, R24/25, R42/43, R48/23*	✓	3	6	9,30 %	58,90 %		R50/53*
03	Acide nitrique 60% techn (40 BE)	R35*	✓	3	5	9,30 %	68,19 %		
62	Gardolène D 60	R22, R35, R43, R45*	✓	2	8	3,10 %	71,29 %		R50/53*
74	Cadmium	R26, R45, R62, R63, R68, R48/23/25*		2	8	3,10 %	74,39 %	R17*	R50/53*
56	Finidip 12++ inhibiteur	R34, R42, R43, R61*	✓	2	8	3,10 %	77,49 %		
71	Kadizid stabilisant	R43, R23/24/25, R39/23/24/25*	✓	2	8	3,10 %	80,59 %	R11*	



12

S.E.P.P. - E.D.P.B.

RESULTATS INRS

83	Bichromate de soude anhydre	R21, R25, R26, R37, R38, R41, R43, R46, R49*	✓	2	8	3,10 %	83,69 %	R8*	R50, R53*
16	Black Finish 1A	R21, R22, R23, R26, R35, R37, R42, R43, R45, R46, R48, R62*	✓	2	8	3,10 %	86,79 %		R51, R53*
68	Oxyde de cadmium	R22, R49, R48/23/25*	✓	2	8	3,10 %	89,89 %		
108	Zetaplus 400 Mixture	R36, R43*	✓	2	10	0,93 %	90,82 %		
103	Lanthane TR 175 part C	R34, R42/43*	✓	2	10	0,93 %	91,75 %		
93	Hydrosulf. de soude depous. hydrolox DA	R22*		2	11	0,93 %	92,68 %	R7, R31*	
55	Finidip 121CONFIDENTIEL	R22, R34, R42/43*	✓	2	10	0,93 %	93,61 %		
46	Presol 7045	R35, R37*	✓	2	10	0,93 %	94,54 %		
36	Soude caustique perles B	R35*	✓	2	10	0,93 %	95,47 %		
38	Acide sulfurique 96% TECHN (66 BE)	R35*	✓	2	10	0,93 %	96,40 %		
04	Acide sulfurique 37,5% (32 BE) (ACCU)	R35*	✓	2	10	0,93 %	97,33 %		
94	Presol 1304	R35*	✓	2	14	0,31 %	97,64 %		

13

S.E.P.P. - E.D.P.B.



39	Acide phosphorique	R34*	✓	2	14	0,31 %	97,95 %		
5	Lessive de soude = soude caustique sol. 30%	R35*	✓	2	14	0,31 %	98,26 %		
32	Bifluore d'ammonium 01173	R25, R34*		2	14	0,31 %	98,57 %		
64	Chlorure de zinc	R34*	✓	2	14	0,31 %	98,88 %		R50, R53*
17	Black Finish 1B	R34*	✓	2	14	0,31 %	99,19 %		
20	Oklane Purifier liquid	R35, R40*	✓	2	14	0,31 %	99,50 %		
49	Zinc métal massif		✓	2	12	0,31 %	99,81 %		
34	Sulfate ferreux II	R22*	✓	2	16	0,09 %	99,90 %		
73	Thinner synthétique	R20*	✓	2	18	0,03 %	99,94 %	R11*	
63	Chlorure de potassium techn	R36, R38*		1	21	0,01 %	99,95 %		
102	Lanthane TR 175 part B CONFIDENTIEL	R36, R38*		1	21	0,01 %	99,95 %		
25	Gardobond Z 3300 E	R36/38*	✓	1	21	0,01 %	99,96 %		R50/53*
37	Chaux hydratée		✓	1	21	0,01 %	99,97 %		
75	Nitrate d'ammonium GP 75 (34,8%N)	R36, R37, R38*		1	22	0,00 %	99,98 %	R8*	

14

S.E.P.P. - E.D.P.B.



RESULTATS ET DISCUSSION: VISITE DES POSTES DE TRAVAIL



15

S.E.P.P. - E.D.P.B.



RESULTATS ET DISCUSSION

■ Etape COSHH, méthodes complémentaires

- Présentation de quelques exemples représentatifs
- Cuve A10: Cadmiage électrolytique
 - COSHH: Avis spécialisé (Cd et oxyde de Cd)
 - Guide de ventilation: Aérosols acides/cadmiés: NGR IV: aspi locale
 - Buvard: test positif
 - Biométrie: Cadmiurie < limite de détection
 - Discussion:
 - ✘ COSHH: solides à volatilité nulle. Choix d'attribuer volatilité « faible » : aérosols probables
 - ✘ Convergence COSHH et INRS: non conformité, mais les déplacements des ouvriers diminuent l'exposition
 - ✘ Recommandations: aspi locale + mesures ambiance CMR
 - ✘ Surveillance médicale

16

S.E.P.P. - E.D.P.B.



RESULTATS COSHH ET METHODES COMPLEMENTAIRES

Opération	Conforme	Ventilation recom.	Classe		Phrases risques	GERD	GPE	TLV	STEL	MAC
			S	Sk						
CADMIAGE	✗	Avis spécialisé	✓	✓						
Acide sulfurique	✗	3	✓		R35*	0.05 - 0.5 ppm	5 - 50 ppm	0,25 ppm	0,75 ppm	
Cadmium	✗	Avis spécialisé			R17, R26, R45, R62, R63, R68, R48/23/25, R50/53*	< 0.05 ppm	5 - 50 ppm	0,002 mg/m³	0,2 mg/m³	
Ethoxylate d'alkylphénol ramifié	✓		✓		R36/38, R51/53*	50 - 500 ppm	50 - 500 ppm			
Acétone	✓		✓		R11, R36, R66, R67*	50 - 500 ppm	50 - 500 ppm	500 ppm	1000 ppm	
Méthanol	✓		✓	✓	R11, R23/24/25, R39/23/24/25*	50 - 500 ppm	50 - 500 ppm	200 ppm	250 ppm	
1-phényl-2-thiouree	✗	2	✓		R39, R26/27/28*	0.05 - 0.5 ppm	< 5 ppm			
Oxyde de cadmium	✗	Avis spécialisé			R26, R45, R62, R63, R68, R48/23/25, R50/53*	< 0.05 ppm	5 - 50 ppm	0,002 mg/m³		
EAU	✓					50 - 500 ppm	50 - 500 ppm			

17

S.E.P.P. - E.D.P.B.



RESULTATS COSHH ET METHODES COMPLEMENTAIRES

■ Cuve A10: Cadmiage électrolytique acide

■ Guide de ventilation INRS

Type de bain	T°(C)	Emissions dangereuses	Nature physique et chimique	Classe	NGR
Cadmiage électrolytique acide	15-30	Aérosols acides et sels de cadmium	Aérosol acide et cadmié	A4	IV

■ Buvard

PARAMETRE(S)	RESULTAT(S)	UNITE(S)	METHODE(S)
Cadmium total	8.75	µg/filtre	IME-OPA-301f2

Témoin : Cd total < 0,025 µg/filtre

■ Biométrie: cadmiurie inférieure à la limite de détection.

18

S.E.P.P. - E.D.P.B.



RESULTATS ET DISCUSSION

✚ Etape COSHH, méthodes complémentaires

- Présentation de quelques exemples représentatifs
- Cuve Ax: Passivation noire au Cr6+
 - COSHH: Avis spécialisé (ac. chromique)
 - Guide de ventilation: Emissions nulles: NGR VI: pas d'aspi locale
 - Buvard: test positif
 - Biométrie: Cr (U) < limite de détection
 - Discussion:
 - ✘ COSHH: solides à volatilité nulle. Choix d'attribuer volatilité « faible » : chauffage + agitation
 - ✘ Divergence COSHH/INRS. Buvard confirme COSHH
 - ✘ Recommandations: aspi locale + mesures ambiance CMR
 - ✘ Surveillance médicale: mais références chromurie??

19

S.E.P.P. - E.D.P.B.



RESULTATS ET DISCUSSION

✚ Etape COSHH, méthodes complémentaires

- Présentation de quelques exemples représentatifs
- Cuves B05/03/28 et A5: décapage HCl
 - COSHH: Système clos
 - Guide de ventilation: Vapeurs HCl: NGR IV (ou I) + H2
 - Discussion:
 - ✘ COSHH: Données physico-chimiques présentes; non conformité ligne A>B (malgré aspi); surestimation car distance ligne B
 - ✘ Guide ventilation: aspi locale NGR IV ou I
 - ✘ Recommandations: aspi locale cuve A5+ mesures ambiance HCl pour contrôle efficacité
 - ✘ Surveillance médicale: EFR + clinique irritation

20

S.E.P.P. - E.D.P.B.



Synthèse des résultats: tableau récapitulatif

CUVE	SUBSTANCE	COSHH	GUIDE	BUV	BIOMON	CONCLUSION	MON ATMO	SURVEILLANCE
A10 Cd electr	Ac sulfurique	3	IV Aéro acide + sel Cd	Cd +	Cd (U) -	Aspi locale Monit atmo	OUI	EFR
	Cd	Δ					OUI	Clin dent/respi/dig
	Oxyde Cd	Δ					OUI	Cd (U) / β2 μglob
A3 Passiv chrom/inox	Ac nitrique	3	II Aéro ac Cr	Cr +	Cr (U) -	Aspi locale Monit atmo	OUI	EFR // RX Clin dent/respi/cut/o/c/ORL Cr(U) ; labo rein/foie
	Dichromate de Na	Δ					OUI	
Ax Passivation noire Cr6+	Ac chromique	Δ	VI NEANT	Cr +	Cr (U) -	Mesurage => Défin protection collective	OUI	EFR // RX Clin dent/respi/cut/o/c/ORL Cr(U) ; labo rein/foie
	Hydrogenosulf de Na	2					OUI	
B03/05/28 A5 Décapage HCL	Acide chlorhydrique	3	IV (I) Vapeur HCl			Aspi ligne A Mesurage contrôle	OUI	EFR Clin respi/cut/oculaire
B09 A24+24 Dégraissage	NaOH	2	IV-III Aéro alcal			Aspiration locale	OUI	Clinique cut/respi/oculaire
	Metasilicate	2						
	Complextant 3	3						

21

S.E.P.P. - E.D.P.B.



Synthèse des résultats: tableau récapitulatif

CUVE	SUBSTANCE	COSHH	GUIDE	BUV	BIOMON	CONCLUSION	MON ATMO	SURVEILLANCE
A31 Passivation nitrique	Ac nitrique	3	IV Ac nitrique			Aspi locale (Mesurage contrôle)	OUI	EFR Clin respi/cut/oculaire
B24 Passiv blanche Lanthane	Ac nitrique	3	VI NEANT			Mesurage => Défin protection collective	OUI	EFR Clin respi/cut/oculaire
	Dinitrate de Co	Δ					OUI	EFR Co (U) (RX? ECG ? thyx ?°)
B21 Passiv jaune Cr6+	Sulf de Cr acide	3	VI NEANT			Mesurage => Défin protection collective	OUI	EFR // RX Clin dent/respi/cut/o/c/ORL Cr(U) ; labo rein/foie
	Ac nitrique	3					OUI	EFR // RX Clin dent/respi/cut/o/c/ORL Cr(U) ; labo rein/foie
	Ac sulfurique	3					OUI	
B11 ElectroZn acide	Chlorure de Zn	2	IV Aérosol ZnCl ₂			Aspiration locale	OUI	EFR Clin respi/cutanée
	Zn massif	OK						
B15 ElectroZn alaclin	NaOH	2	IV-III Aérosols soude			Aspiration locale	OUI	Clin respi/cutanée
	Monoéthanolamine	2					OUI	
	Zn massif	OK						

22

S.E.P.P. - E.D.P.B.



RESULTATS ET DISCUSSION

✚ Synthèse des résultats: tableau récapitulatif ci-dessus

✚ Discussion générale:

- Tendence généralisée au dépassement des valeurs limites d'exposition, convergence des résultats des méthodes
- Validité douteuse des résultats de COSHH pour plusieurs cuves (aérosols, solides à volatilité nulle)
- Nuancer les résultats en tenant compte de l'éloignement (ligne B) et des déplacements (ligne A) des travailleurs

23

S.E.P.P. - E.D.P.B.



DIFFICULTES ET BIAIS

✚ Liés à l'entreprise

- Variabilité (changements de produits, production, polyvalence des ouvriers => déplacements)
- Recueil des données (quantités, fréquences)
- Période de mutation

✚ Liés aux outils

- Basés sur FDS (disponibilité? Fiabilité?)
- Basés sur phrases R (non classés CE, pondération des phrases R)
- Limites: aérosols, gaz, intermédiaires de réaction
- Evaluation insuffisante pour substances à effets sans seuil (classe E)
- Chronophage, inertie par rapport à une réalité mouvante

24

S.E.P.P. - E.D.P.B.



DIFFICULTES ET BIAIS

+ Liés à la conception de REGETOX

- Maladies de jeunesse
 - Ergonomie => pertes de données
 - Dysfonctionnements
- Problèmes de conception
 - Perte du classement INRS lors de la ventilation en postes de travail (COSHH) => création de deux ateliers
 - Prise en compte de la mise en solution des produits solides => perte du nom commercial dans les résultats du COSHH, erreurs de calcul
 - Difficile à employer pour évaluer des situations complexes (mélanges, changements d'état...) + fiabilité des résultats?

25

S.E.P.P. - E.D.P.B.



SUIVI DU TRAVAIL

+ Poursuite de l'évaluation

- Mesurages atmosphériques (cuves classées E, évaluation non contributive, contrôle efficacité aspirations)
- Postes non étudiés (station épuration, nouvelles lignes C et D): Choix de l'outil? INRS 2005? REGETOX (étape INRS seule?)
- Formation du conseiller en prévention (évaluation continue de 1^{er} niveau)
- Nécessité de faire appel aux toxicologues du SEPP pour l'analyse approfondie des situations à risques repérées par le premier niveau (interne) d'évaluation

26

S.E.P.P. - E.D.P.B.



SUIVI DU TRAVAIL

✚ Mesures de réduction de l'exposition

- **Substitution?** Mais contraintes techniques: exigences des clients
- **Réduction de l'exposition non nécessaire** (aménagements): cloisonnement des zones de production polluées pour les isoler des zones de préparation (lamelles?)
- **Protection collective:** Aspirations locales adaptées au NGR: nécessite le recours à des spécialistes en ventilation
- **Protection individuelle:** Choix des E.P.I: masque ABEK + P3 obligatoire pour rajouts et pour le travail à la ligne A tant que pas d'aspiration installée (dans ce cas: masque à visière avec pression positive?); gants; lunettes ou écran facial

27

S.E.P.P. - E.D.P.B.



SUIVI DU TRAVAIL

- ✚ Accroître les connaissances de la ligne hiérarchique par la consultation d'ouvrages de référence sur la santé et sécurité en traitement de surface
- ✚ Formation des travailleurs: approche participative? (modification des comportements)
- ✚ Protection de la maternité: éviction **stricte** des femmes enceintes ou allaitantes de l'atelier (écartement).
- ✚ Surveillance médicale: choix des examens, formation des médecins de l'équipe Mensura Liège (visite de l'entreprise)

28

S.E.P.P. - E.D.P.B.



CONCLUSIONS

Bilan globalement positif malgré difficultés et limites:

✚ Pour l'entreprise

- Première étape dans la réalisation des obligations légales en matière d'analyse du risque chimique
- Proposition d'un système méthodique d'évaluation de base des risques chimiques
- Mise en évidence des situations problématiques, d'un net déficit de protection collective et d'information du personnel
- Aide au choix des E.P.I., à la rationalisation de la gestion des produits, fourniture de documentation adaptée

✚ Pour le médecin du travail

- Apprentissage pratique d'une approche méthodique des situations complexes
- Elargissement des connaissances générales (ressources documentaires) et particulières (secteur d'activité)
- Prise de conscience des limites d'une évaluation des risques chimiques

Merci pour votre attention