

# **CMR**

## ***Où en est-on sur la substitution ?***



Société de Médecine et Santé au Travail de Lyon  
3 Décembre 2010

# ***Campagne de contrôle 2006 sur l'utilisation des CMR***

## Objectifs

- ◆ Evaluer le respect de la réglementation renforcée relative aux CMR de catégorie 1 et 2 et notamment la mise en œuvre de l'obligation de substitution

# ***Campagne de contrôle 2006***

## ***Méthode de travail:***

- ◆ Agents CMR ciblés:
  - trichloréthylène, FCR, phtalates, dérivés du plomb.
  - chromates, MDA, MOCA (amines aromatiques)
  
- ◆ Secteurs d'activités retenus:
  - mécanique industrielle, plasturgie,
  - fabrication peintures et vernis,
  - secteurs qui exposent aux FCR.

# **Campagne de contrôle 2006**

## **Résultats généraux:**

- ◆ Sur les 1919 établissements contrôlés:
  - 904 utilisent actuellement des agents CMR de catégorie 1 et 2
  - 334 n'en utilisent plus mais déclarent en avoir utilisé par le passé
- ◆ Dans les établissements utilisant des agents CMR, les résultats font apparaître d'importantes lacunes dans l'application de la réglementation:
  - **Une insuffisance de l'évaluation des risques**
  - **Des mesures techniques de prévention inadaptées et insuffisantes**
  - **Une insuffisance des mesures d'hygiène et organisationnelles**
  - **Un manque de suivi des expositions**

# **Campagne de contrôle 2006**

## **Constat:**

- ◆ Le principal point positif concerne la substitution :  
**2/3 des agents CMR utilisés ont fait l'objet d'une recherche de substitution. Cette démarche a abouti dans 1 cas sur 2 à un remplacement par un agent moins ou non dangereux.**

# *Quelques rappels sur le repérage des CMR*

# Attention, la réglementation change!

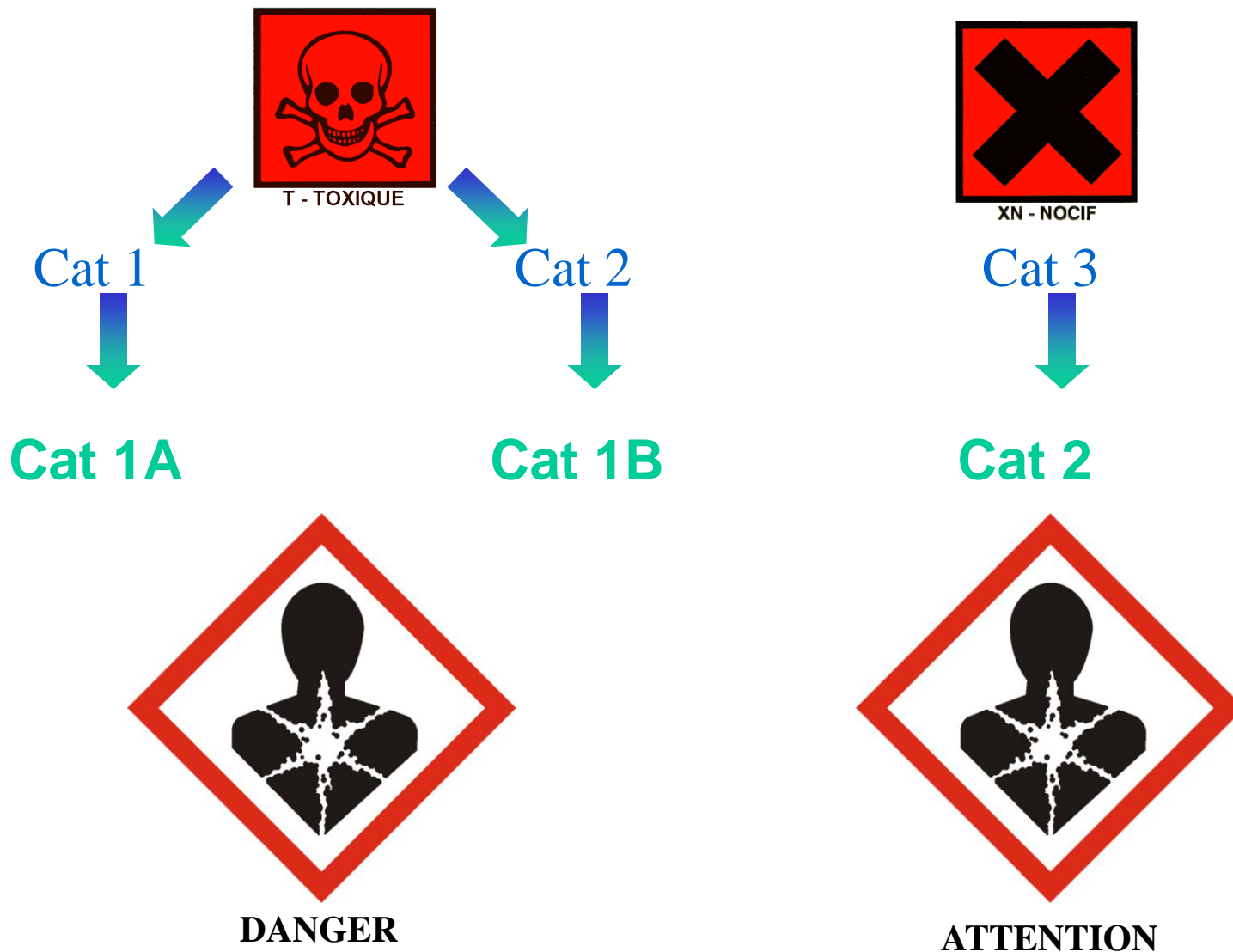


Un nouveau système de classification et d'étiquetage des produits chimiques, le Système général harmonisé (SGH), a été élaboré au niveau international.

Le règlement « CLP » permet de prendre en compte les recommandations du SGH en Europe.

Progressivement de nouvelles étiquettes remplaceront les étiquettes actuelles.

# • Le nouvel étiquetage des CMR







## ***Date d'application***

- ◆ La nouvelle classification CMR 1A, 1B et 2 s'applique dès le **1er décembre** aux substances,

..... mais en juin 2015 aux mélanges.

# Eléments d'étiquetage pour les CMR

	CMR 1 et 2	CMR 3
Cancérogène (T)	 <p>T - TOXIQUE</p>	R40
Mutagène (T)		R46
Reprotoxique (T)		R62 R63
		 <p>XN - NOCIF</p>
		+ R64 : Risque possible pour les bébés nourris au lait maternel
	CMR 1A et 1B	CMR 2
Cancérogène	 <p>DANGER</p>	H351
Mutagène		H341
Reprotoxique		H360
		 <p>ATTENTION</p>
		+ H362 : peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel

# Seuils limites de concentration pour les mélanges... jusqu'en juin 2015

Classification de la Substance	Classification de la préparation non gazeuse			
	Cancérogène ou mutagène		Reprotoxique	
	Catégorie 1 ou 2	Catégorie 3	Catégorie 1 ou 2	Catégorie 3
Substances cancérogènes ou mutagènes de catégorie 1 ou 2	$\geq 0,1 \%$			
Substances cancérogènes ou mutagènes de catégorie 3		$\geq 1 \%$		
Substances reprotoxiques de catégorie 1 ou 2			$\geq 0,5 \%$	
Substances reprotoxiques de catégorie 3				$\geq 5 \%$

# Seuils de classement des mélanges CMR

CANCEROGENES et MUTAGENES		
1A	H350 et H 340	$\geq 0,1 \%$
1B		$\geq 0,1 \%$
2	H 351 et H 341	$\geq 1 \%$
REPROTOXIQUES		
1A	H360	$\geq 0,3 \%$
1B		$\geq 0,3 \%$
2	H361	$\geq 3 \%$

## *Date d'application*

- ◆ Les limites de concentration définies par le CLP permettant de déterminer si un mélange est CMR ne sont obligatoirement applicables qu'en juin 2015.

# *Repérage*

FDS

Fiche de Données de Sécurité

# ***Quelles autres sources d'information ?***

# Les principaux cancérogènes CIRC / IARC

## ◆ Groupe 1 ou 2A:

- Chromates de plomb,
- Formaldéhyde,
- Perchloroéthylène,
- Fumées de tabac,
- Fumées diesel,
- Métaux durs,
- Silice cristalline,...

## ◆ Groupe 2B

- Styrène,
- Fumées de soudage,
- Chlorure de méthylène,
- DTI (isocyanate), ...

# Pour vous aider

## Fiches d'Aide au Repérage: FAR

- ◆ Inventaire des différents agents cancérogènes (UE ou CIRC) susceptibles d'être rencontrés dans des types d'activités précises
- ◆ Téléchargeables depuis: [carsat-ra.fr](http://carsat-ra.fr) ou [inrs.fr](http://inrs.fr)

### Quelques exemples de FAR:

- Usinage des métaux
- Garages
- Fabrication de panneaux en fibres de bois
- Fonderies d'aluminium
- Peintres en bâtiment
- Métiers de l'imprimerie,...

## Quelques exemples de substitutions réussies

...

Moyennant parfois de longues,  
... très longues phases de test

# **1 – Les peintures**

FAR 22

FAS 25-26-27 (substitution pigments)

# Peintures

- ◆ Pigments anti-corrosion
  - Chromate de strontium
  - Chromate de zinc
  - Minium de plomb
- ◆ Pigments colorants
  - Chromates de plomb
  - Rouge ou orangé de molybdène
    - Avantages: couleurs vives haut pouvoir couvrant
- ◆ Solvants
  - Toluène, éthylbenzène,
  - NMP, NVP
- ◆ Siccatifs
  - Dérivés du plomb ou du cobalt

# Peinture

- ◆ Substitution pigments anti-corrosion:
  - phosphates de zinc, de calcium, de magnésium
  - phosphates mixtes de zinc-aluminium
- ◆ Dépend de la nature du support
- ◆ Réticence de certains donneurs d'ordres

# Peinture

## ◆ Substitution pigments colorants:

- Oxyde de chrome III (non cancérogène) (teintes vertes)
- Oxydes de fer
- Autres pigments minéraux
  - Titanate de strontium (rouge, jaune, bleu, brun)
  - Vanadate de bismuth (jaune, vert)
- Pigments organiques
  - Peu couvrants (donc chargés avec  $\text{TiO}_2$ )
  - Très pulvérulents
  - Risque ATEX



# Peinture

## ◆ Substitution solvants

- Remplacement toluène par xylène, cétones, esters,...
- Remplacement NMP par NEP (N-Ethyl-pyrrolidone)
- Éthylbenzène (CIRC 2B): remplacement difficile

## ◆ Siccatifs

- Remplacement des sels de plomb par des sels de cobalt non CMR
  - Mais substitution plus difficile dans les peintures solvantées

## ◆ Agent de séchage

- Dilaurate de dibutyl étain (CAS 77-58-7)
  - Repr Cat 2 (R60, R61), Muta Cat 3 (R68)
    - Incorporé à faible dose: produit final non classé toxique

## ◆ Phtalates (plastifiants)

- Remplacement par plastifiants issus des polyuréthanes ou des dérivés d'huiles végétales

# Apport de REACH

- ◆ Substance soumises à autorisation:
  - Chromate de plomb
  - Pigment rouge de chromate sulfate molybdate de plomb
  - Pigment jaune de sulfochromate de plomb
  
- ◆ Information à fournir aux utilisateurs d'articles en contenant une concentration  $\geq 0,1\%$
  
- ◆ Obligation aux utilisateurs de déclarer à l'ECHA leurs utilisations (ou de vérifier que leur fournisseur l'a fait) , puis de respecter :
  - les utilisations autorisées → les autres sont interdites
  - Les délais d'autorisation

# ***Solvants chlorés***

## ***1- Le décapage des métaux***

Remplacement du chlorure de méthylène

# Cas d'une usine de polyuréthane

## ◆ Tonnage 3 T/an

### 1. Nettoyage des moules et des inserts

- Pluriol A 350 E (BASF)
- Composition: polyéthylène glycol Xn
- Utilisé en trempage à 180°C
- **Pour un point éclair de 185°C !!!!!!!!!!!!!**



### 2. Dégraissage des inserts après passage au Pluriol A 350 E

- DEXCEL SL 70 (MMCC)
- Composition acétate de 2-méthoxy 1-méthyléthyle F, Xn
- PE: 30°C



# Cas d'une usine de polyuréthane

## 3. Dégraissage des inserts avant encollage

- Biosane SR 84 MMCC
- Composition:
  - naphta hydrotraité à bas point d'ébullition + 1-méthoxy-2-propanol
- Point éclair non mesurable (point éclair masqué !)
  - **PEUT DEVENIR INFLAMMABLE EN COURS D'UTILISATION**

## 4. Nettoyage des têtes de coulées

- Biosane Lotis PU Cleaner
- Divers acides gras, PE: 102°C
- Plus cher mais réutilisable après décantation
  - Pas d'incidence économique (Cl-Me: 1,3 €/l, Lotis: 4 €/l)
- Nécessité d'adapter les méthodes de travail (maintenance,...)

## *Quelle conclusion ?*

- ◆ Avant: 1 produit CMR
- ◆ Après: 4 produits +/- inflammable
  - Apparition du risque ATEX
  - Nouvelles méthodes de travail

# ***Autres cas de substitution du chlorure de méthylène***

## ◆ Que dire du Rhodiasolv STRIP ?

- (formulation à partir du Iris RhodiaSolv)
  - Composition : ester dibasique
  - PE: 98°C
  - Action décapante
  - Substitution du chlorure de méthylène et de la NMP mais pas encore de retour du terrain

## ◆ Autres

- Gamme Diestone (SOCOMORE)

# Décapants peinture

## ◆ Composition d'autres produits de décapage

- **1,3-dioxolane (CAS 211-463-5)** **Inflammable**
- Dihydroxyde de calcium, soude **Corrosif**
- Amino éthanol **Corrosif**
- Méthylal **F**
- ...

# ***Solvants chlorés***

## ***2 - Les pressings***

# Pressing

- ◆ 99% du parc des machines de nettoyage à sec fonctionnent au perchloroéthylène:
  - Cancérogène de catégorie 3 / R40
  - Cancérogène de catégorie 2 / H351
  - Groupe 2A selon CIRC
- ◆ Utilisation soutenue par la profession:
  - Défroissage facile
  - Ininflammable
  - Parc machine adapté

# *Pressings substitution*

- ◆ L'Hydro-dégraissage (Wet cleaning)
  - Efficacité prouvée pour 90% des salissures et des textiles
  - Repassage obligatoire
  - Utilisation d'additifs chimiques peu dangereux
    - Produit lessiviel
    - Produit dégraissant (tensio-actif)
    - Agent anti feutrant
  - Rejet des eaux usées aux égouts

# Pressings substitution

## ◆ D5 – Green Earth / Dow Chemical

- Siloxane point éclair 77°C
- Licence exclusive pour la chaîne Séquoia
- 2 pressings équipés en Rhône-Alpes
- Pas d'odeur
- « ravive les couleurs »
- Repassage après nettoyage
- Fonctionnement :
  - Très peu d'évaporation : remplissage complémentaire 1x/an
  - Raclage des boues automatique et/ou manuel (1x/semaine)
  - Distillation
  - Pas d'inertage

# Pressings substitution

- ◆ Solvant hydrocarbure Soltrol 130, KLW, ...
  - Fabriqué par SEITZ mais revendu par DISECO
  - PE > 61°C
  - Environ 15 pressings équipés en Rhône-Alpes
  - Lavage par pulvérisation ou de façon exceptionnelle, par bain
  - Machine plus chère
  - Fonctionnement:
    - le solvant passe sur un filtre, lequel est changé tous les 800 cycles
    - pas de distillation ni régénération (moins d'électricité)
    - ajout, suite évaporation, d'environ 5 litres / mois
    - pas d'inertage
    - pas ou très peu de recours aux détachants (plus coûteux) avant lavage
    - aucun déchet, pas de boue !
    - pas d'odeur

## ***Pressings / AFS***

- ◆ Prévu en 2011, la création d'une Aide Financière Simplifiée (nationale) pour les pressings:
  - Machines de substitution au perchloroéthylène
  - Prévention des TMS

# ***Solvants chlorés***

## ***3 – Le dégraissage des métaux***

Remplacement du trichloréthylène (ou  
du perchloroéthylène)

# **hydrocarbures pétroliers**

## **Fonctionnement à chaud**

### ◆ Isopar H

- mélange C9-C12 CAS: 90622-57-4
- Xn (R65, R66), PE: 56°C

### ◆ Isane IP 75 (Total)

- mélange C11-C15 CAS: 90622-58-5
- Xn (R65, R66), PE: 62°C

# **hydrocarbures pétroliers**

## **Fonctionnement à chaud**

- ◆ Machine étanche,
  - Sous vide si  $>$  pt éclair
  - Atmosphérique si  $<$  (pt éclair moins  $20^{\circ}\text{C}$ )
  
- ◆ Mesure réalisée par le laboratoire Carsat
  - $2\text{-}3\text{ mg/m}^3$
  - VME indicative  $1000\text{ mg/m}^3$

# **hydrocarbures pétroliers**

## **Fonctionnement à froid**

### ◆ Exxsol D220

- Distillats légers hydrotraités      CAS: 265-149-8
- Xn, accumulateur de charges électrostatiques
- PE: 88°C
- VME indicative 1000 mg/m<sup>3</sup>

# ***Alcool modifié de type A3***

## ***Fonctionnement à chaud***

- ◆ Dowclene 1601, Zestron VD, Kluthe 2003
  - 2PG1BE > 90%
  - Ether monobutylique du propylène glycol
  - CAS: 5131-66-8
  - Xi (yeux, peau), PE: 63°C
  - VME: 50 ppm

# ***Informations relatives au fonctionnement des machines***

## ◆ Conformité machine

- NF 12992 - Machines de nettoyage et de pré-traitement de pièces industrielles utilisant des liquides ou des vapeurs
- Vide: pression < 100mbar ou 10KPa

## ◆ Généralement séchage sous vide

- Attention à le maintenir suffisamment notamment en cas de pièces avec rétention et fragiles (rotation impossible)

# ***La substitution des le domaine du soudage***

Plomb  
Cadmium  
Thorium

# Brasage

- ◆ Brasage tendre étain-plomb
  - Remplacement par étain-argent (Sn/Ag)
  - Souvent des réticences des donneurs d'ordres
- ◆ Brasage fort argent-cadmium
  - Remplacement par Cu/Ag/P, Cu/Ag/Zn, Sn/Ag
    - Mécanique de précision, horlogerie, plomberie
  - Remplacement par Sn/Cu, Cu/P
    - Electronique
  - Souvent des réticences des donneurs d'ordres
  - Essais de validation indispensables

# **Soudage TIG + coupage/soudage au plasma**

- ◆ Electrodes dopées au thorium ( $\text{ThO}_2$ ) pour optimiser des caractéristiques de l'arc électrique, le plus souvent
  - Classement CIRC: G1
  - émetteur alpha
  - Contamination interne possible par inhalation des fumées de soudage et lors des opérations d'affûtage des électrodes



# *Substitution thorium*

- ◆ Possible dans la quasi totalité des cas:
  - Tungstène seul
  - Electrodes dopées au lanthane (bout doré)
    - Avantage: même électrode pour souder les aciers et l'aluminium
  - Electrodes dopées au cérium
  
- ◆ surcoût maximum d'environ 10%

# *Substitution du benzène*

FX. THOMAS  
Carsat Rhône-Alpes  
Décembre 2010



# Carburant pour moteurs 2 ou 4 temps

## ◆ Avant:

- Essence « classique »
- Carburant type Marline SP 95
  - R45 (C1), R46 (M2), R63 (R3)
  - Benzène, toluène
  - Toxique, extrêmement inflammable, irritant

## ◆ Après

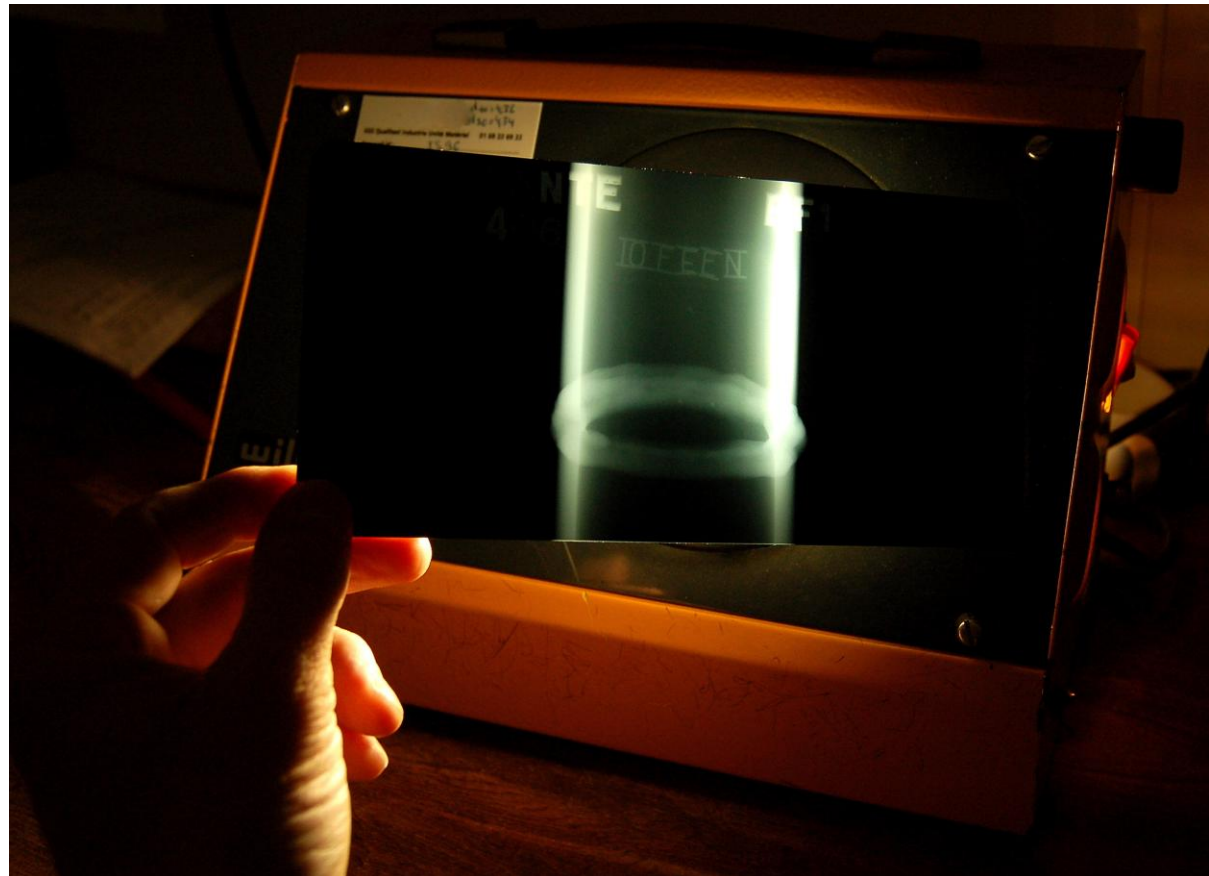
- Aspen 2, Marline Premium, ...
- Coupe pétrolière
  - Xn, facilement inflammable, irritant
- Même fonctionnement mais coût plus élevé

# ***Substitution des rayonnements ionisants***

## Gammagraphie industrielle

# Qu'est-ce la radiographie ?

- ◆ Technique de contrôle non destructrice permettant de vérifier l'intégrité d'une pièce (ex:soudure)
  - Rayons gamma
  - Rayons X
  - Ultrason, ressuage,...



# ***Signature d'une charte de bonnes pratiques en février 2010***

- Radiologues,
- Entreprise générales de maintenance,
- Donneurs d'ordre.

40 établissements  
signataires

**Charte de bonnes pratiques  
en radiographie industrielle**



# *Techniques de substitution*

## ◆ Principe de justification

- Magnétoscopie,
- Courants de Foucault,
- Potentiel électrique,
- Hyperfréquences,...





FX. THOMAS  
Carsat Rhône-Alpes  
Décembre 2010



# **Fiches d'Aide à la Substitution: FAS**

## ◆ Quelques exemples de FAS:

- Trichloréthylène le dégoudronnage TP
- Trichloréthylène dans le dégraissage des métaux
- Perchloroéthylène dans le dégraissage à sec
- Formaldéhyde dans l'usinage des métaux
- FCR en isolation thermique
- Dichlorométhane dans le décapage des surfaces,...

# ***Pour en savoir plus: quelques sites Internet***

- **Sur les cancérogènes**
  - Sites Internet: [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)  
[www.ecb.jrc.it](http://www.ecb.jrc.it) [www.iarc.fr](http://www.iarc.fr)
- **Sur les substances à partir des numéros d 'identification**
  - Sites Internet: [www.chemexper.com](http://www.chemexper.com)
- **Sur les FDS**
  - Sites Internet: [www.quickfds.com](http://www.quickfds.com)

***Merci de votre attention***

FX. THOMAS  
Carsat Rhône-Alpes  
Décembre 2010

