

Notes techniques

TRAITEMENTS THERMIQUES: RECOMMANDATIONS POUR LIMITER L'EXPOSITION AUX HAP

Parce qu'ils génèrent des composés cancérigènes, certains procédés de traitements thermiques doivent faire l'objet d'actions de prévention spécifiques. À l'issue de plusieurs campagnes de mesures réalisées par l'INRS pour mieux comprendre les conditions d'exposition des opérateurs, des recommandations de bonnes pratiques ont été identifiées. Objectif: aider les industriels et surtout les acteurs de la prévention à agir.

CATHERINE
CHAMPMARTIN,
FANNY
JEANDEL
INRS,
département
Toxicologie et
biométrie

HUBERT
MONNIER
INRS,
département
Ingénierie des
procédés

Certains traitements thermiques, utilisant des hydrocarbures gazeux à basse pression et à haute température, génèrent des substances cancérigènes de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [1, 2]. Le benzo[a]pyrène (BaP), généralement considéré comme leur représentant, est habituellement utilisé comme traceur dans le suivi des expositions.

Les salariés particulièrement exposés sont ceux chargés de la maintenance et du nettoyage des installations [3]. Les deux principales voies d'exposition sont la voie respiratoire et la voie percutanée qu'elle soit directe (en l'absence de protection) ou indirecte (imprégnation progressive des vêtements de travail ou contamination par voie cutanée). Afin d'identifier des solutions de prévention adaptées aux réalités du terrain, l'INRS a mené plusieurs campagnes

RÉSUMÉ

Certains traitements thermiques utilisant des hydrocarbures gazeux comme source de carbone génèrent des composés cancérigènes de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Afin d'identifier des solutions de prévention adaptées aux réalités du terrain, l'INRS a mené plusieurs campagnes de

mesures pour deux procédés récents utilisés dans les secteurs de l'aéronautique et de l'automobile : la cémentation gazeuse basse pression et la densification carbone. Les opérateurs de maintenance et de nettoyage des installations sont potentiellement très exposés mais la mise en place d'EPI adaptés, la prise en compte

du risque HAP par les opérateurs et leur encadrement a permis de réduire les expositions. Malgré ces améliorations, des expositions peuvent subsister et les industriels doivent également réfléchir à des solutions de prévention collectives adaptées à leurs procédés et à leurs ateliers.

Heat treatment and PAHs

Certain heat treatments using gaseous hydrocarbons as carbon sources generate carcinogenic compounds from the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) family. In order to identify prevention solutions appropriate to the realities out in the field, INRS has conducted various measurement campaigns

for two recent processes that are used in the aircraft and automobile industries: low-pressure gas carburising and carbon densification. Operators who maintain and clean facilities are potentially highly exposed, but through use of appropriate personal protective equipment (PPE),

and through operators and their managers taking on board the PAH risk, exposure has been reduced. In spite of these improvements, exposures can remain, and manufacturers should also think about collective prevention solutions appropriate to their processes and to their workshops.

ENCADRÉ 1

PROCÉDÉS DE CÉMENTATION GAZEUSE BASSE PRESSION ET DE DENSIFICATION CARBONE

La cémentation gazeuse basse pression consiste à introduire du carbone à la surface d'une pièce en acier, pour augmenter la dureté des engrenages qui constituent les boîtes de vitesses des automobiles par exemple. L'objectif est d'augmenter sa dureté surfacique. Le procédé fonctionne en continu par craquage de propane ou d'acétylène entre 900

et 1 000 °C et sous un vide partiel de 10 mbar durant plusieurs heures.

Les hydrocarbures s'adsorbent sur les pièces métalliques, réagissent et libèrent leurs atomes de carbone qui diffusent au sein des pièces. L'opération se termine par une trempe, le plus souvent à l'azote. La densification de carbone est un procédé utilisé lors de la fabrication

de disques de freins en carbone. Elle consiste à remplir, avec des atomes de carbone, les pores des préformes des disques de freins. Ces atomes de carbone sont obtenus par craquage d'un mélange d'hydrocarbures gazeux, phénomène appelé pyrosynthèse. Cette opération s'effectue en continu dans des fours à 1 000 °C et 10 mbar durant 400 à 600 heures.

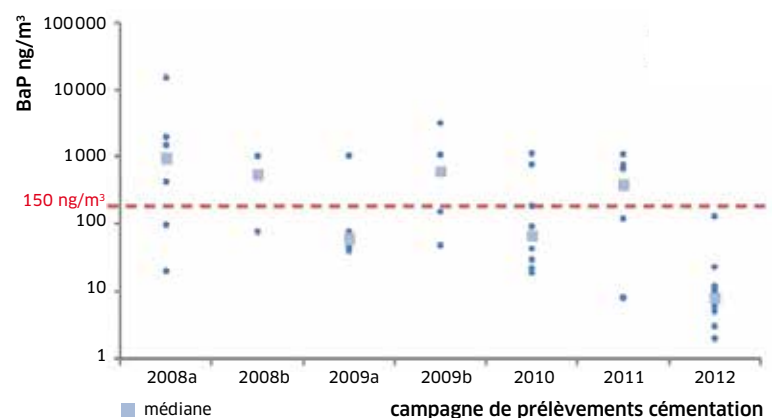
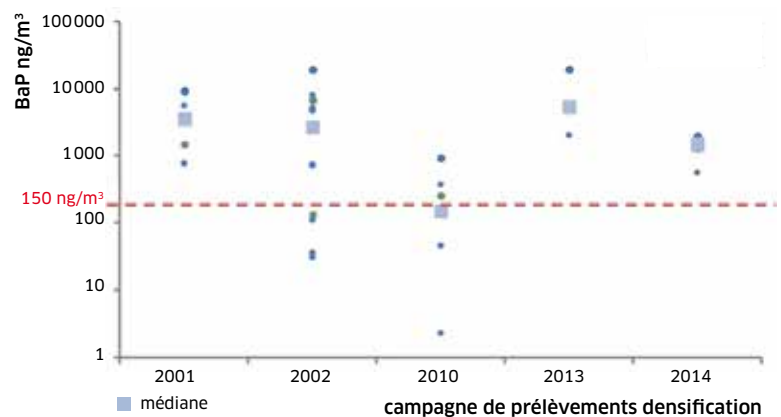
de mesures de l'exposition aux HAP. Dans ce cadre, deux procédés récents de traitement thermique utilisés dans les secteurs de l'aéronautique et de l'automobile ont été étudiés: la cémentation gazeuse basse pression et la densification carbone (Cf. Encadré 1). Comment évaluer l'exposition des salariés aux HAP? Quelle que soit la voie de pénétration, ces derniers sont métabolisés dans l'organisme et excrétés dans les urines. La méthode consiste à associer prélèvement atmosphérique sur 8 heures et dosage du BaP [4] à un suivi urinaire du 3-hydroxybenzo[a]pyrène (3-OHBP) [5], métabolite urinaire du BaP. Cet HAP fait l'objet d'une recommandation de la CNAMTS qui préconise une valeur limite atmosphérique de 150 ng/m³ sur la durée du poste [6]. Pour le 3-OHBP, une valeur limite biologique (VLB) de 0,35 nmol/mol de créatinine a été proposée par l'INRS, avec un prélèvement effectué 16 heures après la fin de l'exposition, soit, dans le cas d'horaires réguliers, en début du poste suivant.

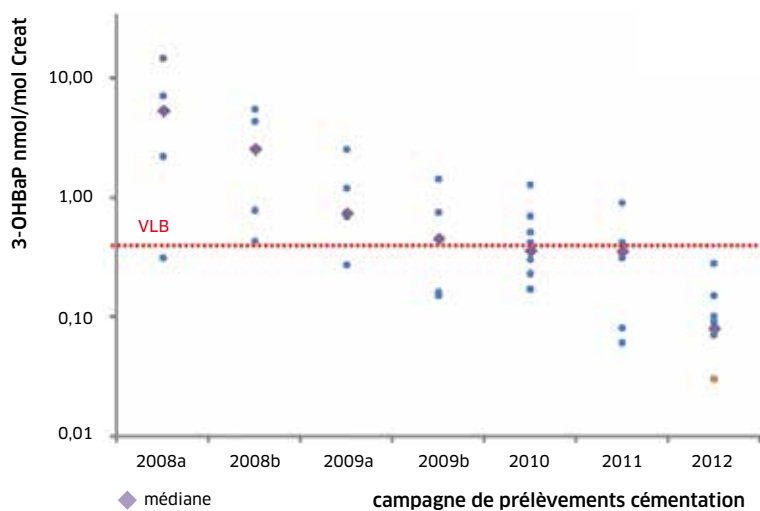
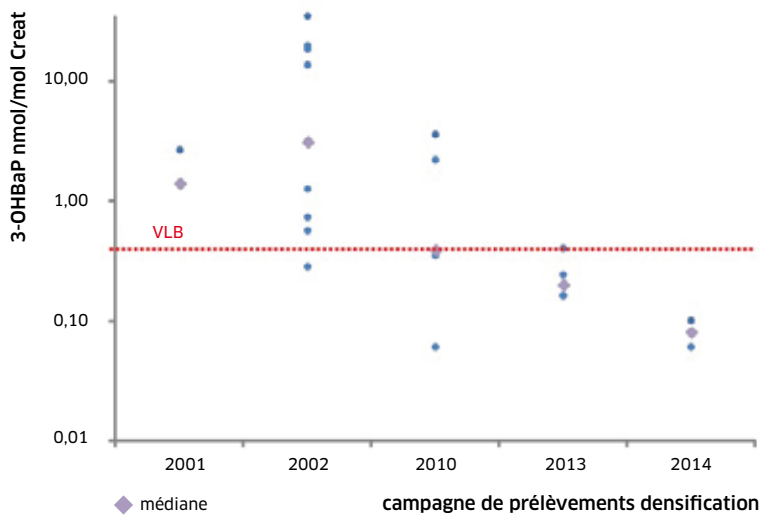
Douze campagnes de mesures répondant à ce protocole ont été réalisées entre 2001 et 2014 par l'INRS sur des sites industriels: sept pour la cémentation basse pression dans quatre entreprises et cinq pour la densification carbone dans deux entreprises. Pour compléter ces données, le BaP a également été analysé dans les dépôts solides prélevés sur les installations.

Les résultats atmosphériques (Cf. Figures 1 et 2) et urinaires (Cf. Figures 3 et 4) concernant les opérateurs de maintenance et nettoyage mettent en évidence des émissions et des imprégnations de BaP très élevées, en particulier lors des premières campagnes. En effet, des concentrations en BaP atmosphérique dépassant jusqu'à 100 fois la recommandation CNAMTS de 150 ng/m³ ont été relevées pour les deux types de traitement. De même, des concentrations jusqu'à 100 fois (dans le cas de la

densification) et 50 fois (dans le cas de la cémentation) supérieures à la VLB de 0,35 nmol/mol de créatinine ont été mesurées pour le 3-OHBP urinaire. Ces résultats montrent que, lors des premières campagnes de prélèvements, les salariés, peu protégés, étaient très exposés. En densification carbone, malgré des valeurs atmosphériques qui restent encore très élevées pour les dernières campagnes, les valeurs urinaires ont nettement baissé,

↓ FIGURES 1 ET 2
Concentrations individuelles de BaP atmosphérique mesurées lors des opérations de maintenance en densification et en cémentation basse pression (ordonnées en coordonnées logarithmiques).





↑ FIGURES 3 ET 4
Concentrations urinaires de 3-OHBP (maximum) mesurées lors des opérations de maintenance en densification et en cimentation basse pression (ordonnées en coordonnées logarithmiques).

la valeur médiane se situant en dessous de la VLB pour 2013 et 2014 (Cf. Figure 3). Pour la cimentation basse pression, les valeurs atmosphériques (Cf. Figure 2) sont très variables et dépendent des campagnes de prélèvements et des opérations réalisées. Dans certains cas, la valeur médiane est inférieure à la recommandation de la CNAMTS, dans d'autres cas, elle la dépasse. En parallèle, les concentrations urinaires en 3-OHBP ont nettement diminué au fil des campagnes réalisées de 2008 à 2012 (Cf. Figure 4).

Comment interpréter ces résultats? Toute pyrolyse d'un gaz hydrocarboné génère des HAP, de l'hydrogène, du carbone ainsi que des centaines d'autres produits. Dans les procédés de cimentation gazeuse basse pression et de densification carbone, tous les produits sont gazeux dans les conditions de fonctionnement des fours (haute température, basse pression). Mais les plus lourds, comme les HAP, sont de grosses molécules constituées de nombreux atomes de carbone et d'hydrogène, qui vont se condenser dans des zones froides formant des dépôts très riches en BaP (plusieurs g/kg) (Cf. Figure 5).

Or, lors des opérations de maintenance, les opérateurs interviennent à l'intérieur des fours et ces HAP sont remis en suspension dans l'air sous la forme de poussières ou sont générés lors d'actions mécaniques sur les dépôts, comme les grattages. D'où les valeurs atmosphériques importantes obtenues et potentiellement une exposition respiratoire. Parallèlement, le contact avec les dépôts riches en BaP, *via* un maculage au niveau du visage, des mains ou de toute autre partie du corps, même limité, peut être à l'origine d'une imprégnation des opérateurs conduisant à des dépassements de la VLB.

Néanmoins, la mise en place d'actions de prévention, d'actions de sensibilisation des opérateurs ainsi que la généralisation du port d'équipements de protection individuelle (EPI) respiratoires et cutanés adaptés se sont traduites par la baisse des concentrations urinaires, même dans le cas de valeurs atmosphériques élevées. Malgré ces réductions des expositions mises en évidence par la baisse des résultats urinaires, des dépassements peuvent subsister. Les observations sur le terrain, les profils de concentrations urinaires et certains paramètres toxicocinétiques permettent d'attribuer ces dépassements principalement à une contamination cutanée.

Les activités d'entretien et de réfection des fours de densification carbone et des fours de cimentation basse pression s'avèrent donc à fort potentiel d'exposition aux HAP. L'INRS recommande de suivre plusieurs préconisations pour réduire ces expositions.

Solutions de prévention

Tous les salariés doivent être préalablement informés et sensibilisés au risque chimique. Ce point est d'autant plus important que la majorité des opérations de maintenance et de nettoyage est effectuée par des entreprises extérieures. L'organisation des opérations de maintenance est essentielle. Il faut privilégier des solutions basées sur la ventilation afin de limiter l'exposition des intervenants. Par exemple, en utilisant des outils aspirants pour les opérations de retrait des matériaux contaminés. L'air aspiré est filtré et, dans la mesure du possible, rejeté à l'extérieur de l'atelier. Cette solution est à privilégier lorsqu'il s'agit d'opérations répétées, mais elle nécessite un investissement de la part de l'entreprise. Si le rejet à l'extérieur n'est pas techniquement possible, l'utilisation d'un caisson muni d'un filtre absolu avec un rejet dans l'atelier pourra être envisagée. Le contenu de l'air en sortie du filtre devra alors faire l'objet d'un suivi régulier par des analyses précises à différents temps d'utilisation. L'entreprise peut aussi isoler le chantier du reste de l'atelier par la mise en place d'une enceinte de confinement en dépression (en polyane par exemple).

À défaut, il faut baliser un périmètre de sécurité autour de l'installation afin de limiter l'accès aux seules personnes autorisées. Après chaque maintenance, les outils, le matériel et les surfaces potentiellement contaminées doivent être méthodiquement nettoyés (EPI nécessaires) pour se prémunir des contaminations insidieuses et fortuites qui pourraient avoir lieu en dehors des phases de maintenance. En particulier, aux abords des fours où toute personne (opérateur de production, technicien de surface, ingénieur, etc.) peut être exposée par contact cutané aux poussières chargées en BaP qui se sont accumulées.

Un premier travail sur des solutions de prévention collective est à mener pour réduire l'exposition des travailleurs. Cette réflexion doit être menée par les entreprises utilisatrices et les fournisseurs de fours pour intégrer des solutions de protection collective à leurs installations. Les opérateurs doivent également porter des EPI respiratoires et cutanés adaptés (Cf. Encadré 2). Leur confort doit également être pris en compte dans le choix des EPI. Ces derniers ne sont ainsi pas toujours compatibles avec des activités réalisées dans des endroits exigus et lors des activités de maintenance qui exigent des efforts physiques. Ils ne permettent pas d'assurer une protection totale, en particulier dans le cas d'exposition cutanée.

Les règles élémentaires d'hygiène doivent aussi être respectées, comme le port de sous-vêtements propres (si possible jetables ou à usage unique) sous la combinaison. Des zones d'habillage et de déshabillage dotées de casiers doivent être prévues à proximité des fours avec, si possible, une zone « propre » et une zone « sale » dédiées (Cf. Figure 6).

Idéalement, la douche sera placée entre les deux zones. Les opérateurs doivent retirer leur équipement en totalité avant toute pause, se nettoyer soigneusement les mains, les poignets et le visage. Incontournable en fin de poste et nécessaire après toute opération potentiellement exposante, la douche permet de ne pas prolonger le contact cutané.

Enfin, l'INRS préconise la mise en place d'une surveillance biologique par le service médical pour tout opérateur participant à une maintenance sur four de densification carbone ou sur four de cémentation basse pression afin de repérer les expositions et les contaminations éventuelles, et de juger de l'efficacité des EPI utilisés.

Plus propre, plus sûr

Au-delà de ces mesures incontournables, l'INRS et les industriels sont également à la recherche de solutions permettant une réduction du risque à la source. Ainsi, faute de pouvoir supprimer la production de sous-produits riches en HAP, il est



© Catherine Champmartin/INRS

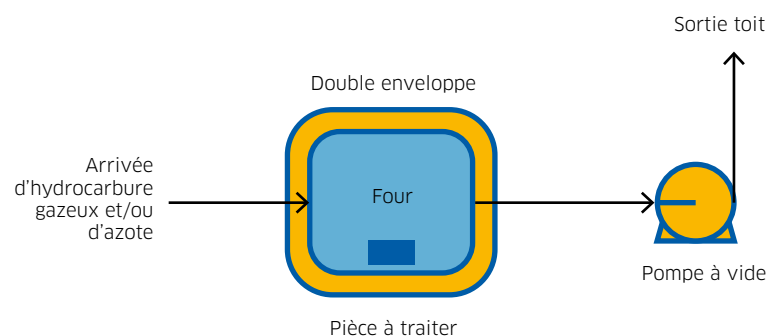
primordial de canaliser les effluents gazeux riches en HAP afin d'éviter leur condensation dans des recoins de l'installation à plus basse température. Il serait également judicieux d'installer des pièges à la sortie des fours afin de concentrer les dépôts sur des zones plus restreintes.

Dans tous les cas, les sous-produits formés dépendent fortement des conditions opératoires fixées car nécessaires pour atteindre la qualité des pièces demandée. Il s'agit de la température, de la pression, de la durée du processus, de l'hydrocarbure ou du mélange utilisé [7]. La plage d'action est assez étroite. Dans le cas de la cémentation basse pression, des études ont montré que l'utilisation de l'acétylène - au lieu d'alcanes comme le méthane ou le propane - a permis de réduire considérablement le dépôt de goudrons à teneur élevée en HAP [8,9]. Bien que cette mesure constitue une avancée, elle reste insuffisante car, à défaut de goudron, l'acétylène génère des dépôts de poussières riches en HAP.

De plus, pour assurer une concentration homogène de la pièce en carbone, l'industriel travaille en large excès d'hydrocarbure. Par conséquent, une part non négligeable de l'hydrocarbure est soit renvoyée dans l'atmosphère, soit décomposée en phase gazeuse dans le four. Des HAP sont alors formés. Pour pallier ce problème, l'industriel

Après avoir réalisé une opération de maintenance, l'opérateur s'est déséquipé et est passé dans le module de décontamination (en arrière-plan).

FIGURE 5 ↓
Représentation schématique de la localisation, en orange, des dépôts riches en BaP sur une installation (cémentation basse pression ou densification carbone).

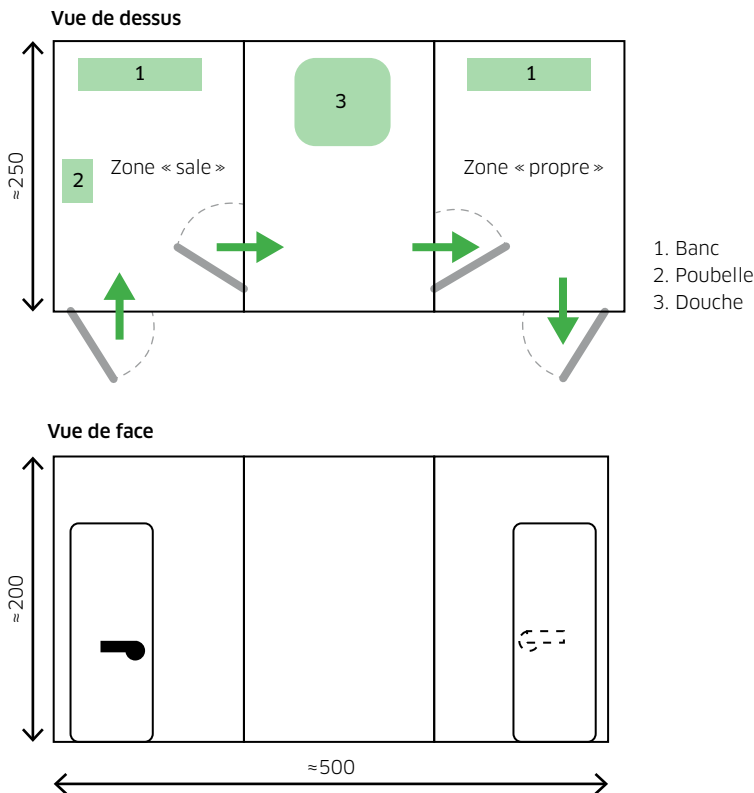


Opération de grattage des dépôts chargés en HAP des éléments d'un four de densification au carbone. Les opérateurs sont équipés de deux combinaisons, de gants nitriles recouverts de gants de manutention, de surbottes et d'un casque à ventilation assistée.



FIGURE 6↓
Exemple de modules de décontamination trois zones - avec une zone « sale » de déshabillage, une zone de lavage et une zone « propre » d'habillage - les flèches vertes indiquent le sens du parcours - les cotes étant approximatives).

© Catherine Champmartin/INRS



alterne des phases d'enrichissement de la pièce, en présence d'un hydrocarbure gazeux, avec des phases de diffusion du carbone dans la pièce métallique, l'hydrocarbure est alors remplacé par de l'azote [10,11]. Cette succession d'étapes a permis de diviser par deux la concentration en benzène (formé) partiellement responsable de la formation de HAP. Des phénomènes similaires sont également observés en densification carbone lors de l'étape d'infiltration du carbone dans les disques de freins ainsi fabriqués [12,13]. Ce travail d'investigation a porté sur deux procédés de traitement thermique relativement récents. Leur objectif commun est l'obtention de nouveaux matériaux utilisés principalement dans l'aéronautique et l'automobile. Des secteurs en pleine expansion qui vont, sans nul doute, augmenter les cadences de fabrication dans les prochaines décennies. Le nombre de salariés exposés devrait alors croître de la même façon. Ces procédés utilisent des hydrocarbures gazeux à basse pression et à haute température, des conditions très favorables à la génération d'HAP en grande quantité. Les campagnes d'évaluation du risque chimique menées ont montré que les

ENCADRÉ 2

LES EPI PRÉCONISÉS

- Masque complet avec cartouches P3, voire un masque ou casque complet à ventilation assistée TM3P ou TH3P pour les opérations les plus exposantes. Le masque complet est préconisé afin de limiter les contaminations cutanées sur le visage.
 - Combinaison jetable de type 5 (par-dessus un bleu de travail), voire combinaison de type NRBC (nucléaire, radiologique, bactériologique et chimique) pour les opérations les plus exposantes. L'utilisation de la capuche de la combinaison permet de limiter la contamination cutanée au niveau de la tête.
 - Gants nitriles recouverts si besoin de gants de manutention. Les gants sont idéalement scotchés à la combinaison pour que les poignets soient bien protégés.
- Les EPI à usage unique sont jetés lorsqu'ils sont souillés et, dans tous les cas, lorsque l'opérateur se déséquipe. Les EPI réutilisables doivent être soigneusement nettoyés, décontaminés avant d'être rangés. Les combinaisons NRBC sont régulièrement nettoyées.

opérateurs de maintenance et de nettoyage étaient potentiellement très exposés au BaP, substance cancérogène. Ces investigations ont aussi montré que les industriels prennent conscience de la nécessité de protéger leurs salariés. Si les concentrations en BaP atmosphériques restent élevées depuis la première campagne menée en 2001, les résultats urinaires montrent une réduction des valeurs urinaires du métabolite du BaP, synonyme d'une prévention renforcée.

Les efforts réalisés en associant les opérateurs et les responsables hygiène et sécurité ont permis d'obtenir de bons résultats mais le problème n'est pas réglé pour autant. À présent, les industriels

doivent se concentrer sur des solutions de prévention collectives adaptées à leur procédé et à leur atelier. En parallèle, un travail sur les conditions opératoires devrait permettre de limiter la décomposition des hydrocarbures en phase gaz et l'initiation de produits responsables de la formation de HAP [14]. Pour cela, l'INRS, en partenariat avec le CNRS et des entreprises du secteur, travaille sur la détermination des mécanismes réactionnels de génération des HAP en phase gazeuse et à la surface des pièces. *In fine*, il s'agit de trouver des conditions opératoires différentes, validées par les industries, qui diminueraient notablement les quantités de HAP générés. ●

BIBLIOGRAPHIE

[1] Monographie du CIRC, vol. 92, Some non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and some related exposure, 2010.

[2] Monographie du CIRC, vol. 100F, Chemical agents and related occupations-A review of human carcinogens, 2012.

[3] SIMON P., JEANDEL F., CHAMPMARTIN C., OSTERNAUD, J.-C. Entretien de four à cémentation, une source d'exposition sévère et insoupçonnée au HAP. Colloque « Prévenons les cancers professionnels », 18, 19 et 20 nov. 2009. Paris.

[4] Méthode METROPOL 011, INRS, www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html

[5] Base de données BIOTOX, INRS, <http://www.inrs.fr/publications/bdd/biotox.html>

[6] Recommandation CNAMTS « Travail & Sécurité », R235 (avril

1984), R245 (novembre 1984), ISSN 0373-1944.

[7] GANTOIS M., ET DULCY J. Théorie des traitements thermo-chimiques - Cémentation. Carburation. *Techniques de l'Ingénieur*, 2007, M1222.

[8] SÁNCHEZ N.E., CALLEJAS A., MILLERA A., BILBAO R., ALZUETA M.U. Formation of PAH and soot during acetylene pyrolysis at different gas residence times and reaction temperatures. *Energy*, 2012, 43, p. 30-36.

[9] MENDIARA T., DOMENE M.P., MILLERA A., BILBAO R., ALZUETA M.U. An experimental study of the soot formed in the pyrolysis of acetylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74, 1-2, p. 486-493.

[10] DERVIEUX G. Procédé et dispositif de cémentation d'un acier dans une atmosphère à basse pression. Brevet EP 0 532 386 B1, 1992.

[11] GOLDSTEIN A., PELISSIER L. Procédé de cémentation basse pression. Brevet WO 02/068707 A1, 2002.

[12] ZIEGLER-DEVIN I., FOURNET R., MARQUAIRE P.-M. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon: Part I. Experimental and modeling study of the formation of toluene and aliphatic species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 73 (2), p. 212-230.

[13] LACROIX R., FOURNET R., ZIEGLER-DEVIN I., MARQUAIRE P.M. Kinetic modeling of surface reactions involved in CVI of pyrocarbon obtained by propane pyrolysis. *Carbon*, 2010, 48, 1, p. 132-144.

[14] NORINAGA K., DEUTSCHMANN O., SAEGUSA N., HAYASHI J.-I. Analysis of pyrolysis products from light hydrocarbons and kinetic modeling for growth of polycyclic aromatic hydrocarbons with detailed chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 86, p. 148-160.