

Les fibres de carbone et de graphite

Éléments pour une évaluation du risque

Les fibres de carbone et de graphite sont utilisées dans l'industrie depuis la fin des années 60. Elles font l'objet d'une production et d'une utilisation croissantes depuis une vingtaine d'années avec comme principaux secteurs concernés les sports et loisirs, l'aéronautique, mais aussi des applications industrielles diverses. De nouvelles utilisations sont en cours de développement dans les secteurs de l'industrie pétrolière, du bâtiment et des transports notamment.

Le développement considérable des fibres de substitution, en rapport avec l'interdiction de l'amiante, a motivé de nombreuses études sur leurs effets pathogènes potentiels. La mise en évidence de la toxicité de certaines fibres conduit à une vigilance renforcée à l'égard de toutes. Certaines d'entre-elles ont fait l'objet de rapports en 1996 et 1998 respectivement par le groupe scientifique pour la surveillance des atmosphères de travail (G2SAT) [1] et par l'INSERM [2]. Les fibres de carbone et de graphite ont été peu développées dans ces différents rapports probablement en raison de la relative rareté de leur utilisation en application courante comme matériau de substitution de l'amiante. Toutefois, certaines utilisations en cours de développement pourraient suggérer dans les années à venir un accroissement des populations professionnelles concernées par ces expositions. L'objectif de cet article est de mettre à disposition des préventeurs et des utilisateurs une synthèse des connaissances disponibles sur ces fibres.

Corée du Sud). La France, qui produit par an plusieurs centaines de tonnes de fibres à partir de fibres de polyacrylonitrile ou PAN (usine Soficar : 800 tonnes/an en 1996), est le premier consommateur en Europe [5]. Les fibres de carbone sont commercialisées soit sous forme « nue », sous la présentation de fil continu, de filament, de ruban, de tresse, de nappe ou de tissu, soit sous forme de matériaux composites.

Les fibres de carbone et de graphite sont obtenues par pyrolyse de trois types de fibres organiques appelées précurseurs (*encadré 1*).

Les étapes de la fabrication des fibres de carbone à partir de PAN, sont décrites dans la *figure 1* [4] et la *figure 2*.

Les fibres de carbone ainsi obtenues sont composées de 90 à 97 % de carbone, moins de 10 % d'azote, environ 1 % d'oxygène, et moins de 1 % d'hydrogène. Les fibres de graphite sont obtenues par un traitement complémentaire à 2 500 - 3 000 °C qui permet d'obtenir une pureté en carbone maximale de l'ordre de 99 % [4, 5].

S. PETTIT MOUSSALLY*,
C. LE BÂCLE*,
R. VINCENT**,
M. GUIMON***, F. ROOS*

* Département Etudes et assistance médicales, INRS, Centre de Paris

** Département Métrologie des polluants, INRS, Centre de Lorraine

*** Département Risques chimiques et biologiques, INRS, Centre de Paris

Aspects techniques

PRODUCTION ET FABRICATION

La production mondiale pour l'année 1995 a été de 11 340 tonnes (48 % pour le Japon, 41 % pour les Etats-Unis, 9 % pour l'Europe de l'Ouest, 2 % pour la

La production de fibres de carbone

Les fibres de carbone sont produites à haute température (1 000-1 500 °C) par un procédé de carbonisation de l'un des trois matériaux précurseurs qui sont la rayonne (cellulose régénérée), le brai (issu de résidus de houille de pétrole) et le polyacrylonitrile [(CH₂-CH-CN)_n] (PAN). La plus grande partie de la production est réalisée à partir de PAN [3].

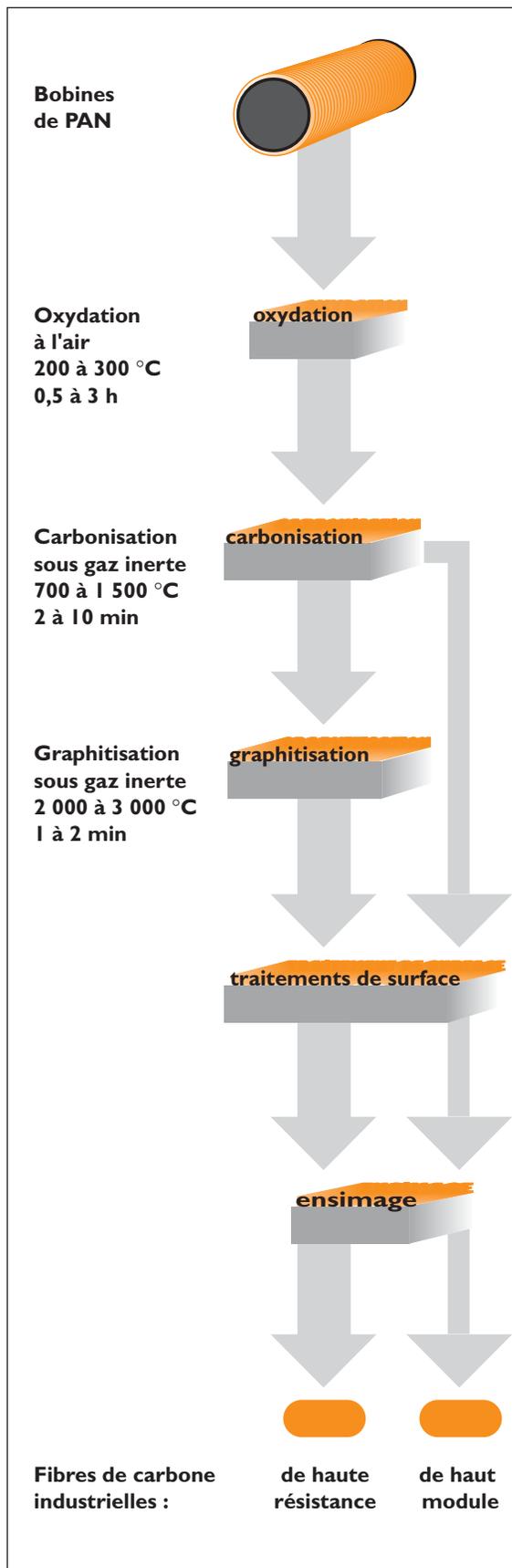
ENCADRÉ 1

INRS

Documents pour le Médecin du Travail
N° 92
4^e trimestre 2002

353

Fig. 1 : Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN d'après J. Luyckc [4].



(1) On appelle matériaux composites « des arrangements de fibres - continues ou non - d'un matériau résistant (le renfort) qui sont noyées dans une matrice dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible » [6].

Cette matrice peut être :
- soit de nature résineuse, thermoplastique ou thermodurcissable (polyesters, silicones, polyuréthanes, époxydes...);
- soit de nature métallique (alliages d'aluminium, de titane...);
- soit de nature minérale (carbure de silicium, carbone). Les fibres de carbone et graphite sont considérées par certains auteurs comme appartenant à la famille des fibres organiques en raison de leur composition à base de carbone pur. D'autres auteurs considèrent que ces fibres appartiennent à la famille des fibres minérales en raison de leur aspect monocristallin.

Après ces étapes de fabrication, différents procédés complémentaires peuvent être employés, en particulier dans le cas des fibres de carbone utilisées dans les matériaux composites (1), pour en améliorer certaines performances techniques.

Le traitement de surface

Le carbone présente naturellement une faible adhérence vis-à-vis d'une matrice polymérique. Cette propriété est secondairement obtenue en traitant la fibre en surface par un procédé physique ou chimique. La « whiskérisation » est un exemple de procédé physique qui permet la création de fibrilles à la surface des monofilaments qui serviront d'agents de liaison. L'oxydation est un procédé chimique qui permet une meilleure adhérence par la création de fonctions chimiques polaires à la surface de ces fibres.

L'ensimage

Grâce à un agent d'ensimage, la résistance au frottement est améliorée par la liaison des monofilaments d'une mèche. Il permet également la diminution de la formation de « bourres » et facilite la mise en œuvre de la fibre de carbone lors des opérations d'enroulement, de tissage et de pré-impregnation [4].

Il est important de noter que les différentes étapes de transformation entre le produit initial et les différents produits finis qui en découlent peuvent parfois faire intervenir de nombreux sous-traitants.

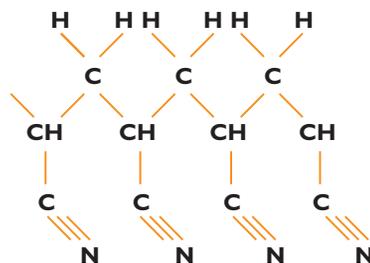
En complément de l'étude bibliographique, deux visites d'entreprises réalisées avec les médecins du travail ont permis d'avoir une vision concrète des conditions de fabrication et d'exposition des salariés (annexe I).

UTILISATIONS (tableau I)

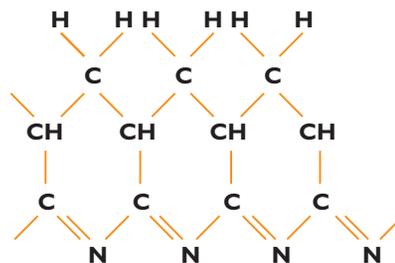
L'utilisation en application courante des fibres de carbone comme matériau de substitution de l'amiante est relativement rare et ne représenterait qu'environ 3 % de la production totale de fibres de carbone [8]. Initialement conçues pour être utilisées dans des secteurs de pointe comme l'aéronautique ou la course automobile, l'utilisation de fibres de carbone, de caractéristiques physicochimiques plus grossières et donc moins coûteuses, pourrait dans les années à venir se développer dans des secteurs industriels concernant une plus vaste population professionnelle (secteurs du bâtiment et du transport notamment).

Fig. 2 : Processus physicochimiques de transformation des fibres de carbone ex-PAN d'après J. Luyckc [4].

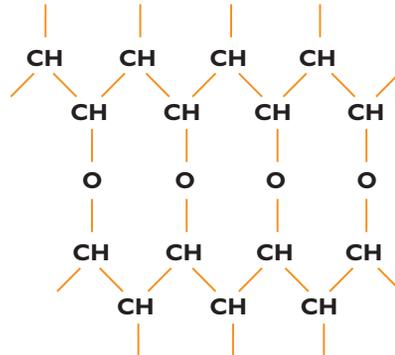
PRÉCURSEUR PAN



CYCLISATION

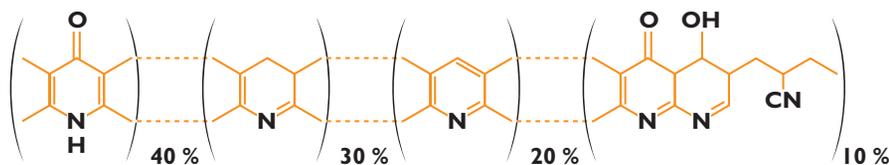


**OXYDATION
RÉTICULATION
structure infusible
(hypothèse)**

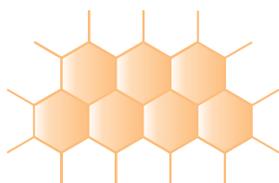


PAN OXYDÉ

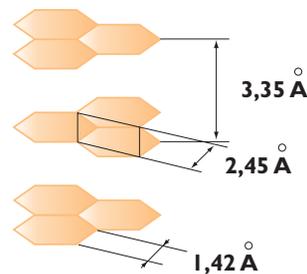
structure chimique proposée par Takahagi et coll. cités par J. Luyckc [4]



CARBONISATION



GRAPHITE



10 Å = 1 nm

Quelques définitions

- L'aérosol est une suspension de particules solides ou liquides dans un gaz dont la vitesse de chute est négligeable (vitesse inférieure à 25 cm/s), correspondant à des particules de diamètre aérodynamique inférieur à 100 μm (densité : 1g/cm³ ; température : 20 °C ; pression atmosphérique : 1013 mbar) [9]. Les particules ont des morphologies variables et sont rarement sphériques.
- Les caractéristiques des fibres prises en compte dans les comptages de fibres dans les filtrages d'air par microscopie optique à contraste de phase telles que définies dans la méthode OMS sont les suivantes : longueur (L) supérieure à 5 μm , diamètre physique (D) inférieur à 3 μm et rapport L/D >3 [10].
- Le comportement de ce type de particule est exprimé dans les gaz en fonction du diamètre aérodynamique équivalent (D_{ae}) c'est-à-dire le diamètre d'une particule sphérique de densité 1 qui sédimente à la même vitesse que la particule étudiée.
- Un D_{ae} à 10 μm pour les particules sphériques de densité 1 représente la limite supérieure de la fraction alvéolaire chez l'homme c'est-à-dire de la fraction de particules susceptibles d'atteindre le poumon profond. Au-delà de 3 μm de diamètre physique, il est improbable qu'une particule fibreuse atteigne le poumon profond.
- Le diamètre des fibres peut être également exprimé dans les matériaux bruts par le diamètre nominal : il s'agit du diamètre médian pondéré par rapport à la longueur. Les longueurs de toutes les fibres de l'échantillon sont additionnées par diamètre croissant ; le diamètre médian est le diamètre nominal [2]. C'est une mesure du diamètre pratique à utiliser puisqu'elle est indépendante du degré de fracturation (broyage) des fibres. Ce diamètre a également l'intérêt d'être peu influencé par la présence de quelques fibres de fort diamètre qui modifient la moyenne des diamètres de l'échantillon. Dans la majorité des études expérimentales c'est ce diamètre nominal qui est pris en considération. La gamme des diamètres des fibres présentes dans un matériau peut être étendue.
- Le diamètre nominal donné par le fabricant ne permet pas d'évaluer cette dispersion. Il en résulte que les fibres au sein d'un aérosol peuvent présenter des diamètres plus fins que ceux annoncés dans le matériau d'origine. Toutes les caractéristiques granulométriques de l'aérosol dont notamment le pourcentage représentant la fraction susceptible d'atteindre le poumon profond sont rarement précisées dans les études publiées.

(2) Le module de Young est un facteur de proportionnalité entre la contrainte et la déformation, caractérisant l'élasticité d'un matériau.

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES FIBRES

(encadré II)

Les fibres de carbone sont caractérisées par leur faible densité, leur résistance élevée à la traction, leur souplesse, leur bonne conductibilité électrique, leur tenue en température (à plus de 2 500 °C, dans un milieu inerte), leur faible coefficient de dilatation thermique, et leur inertie chimique (sauf à l'oxydation) [3, 11].

Les propriétés physiques et mécaniques des fibres de carbone dépendent elles-mêmes de la nature chimique du précurseur, des conditions physiques et chimiques de fabrication des fibres du précurseur, des procédés et des conditions de traitement thermique du précurseur (tableau II).

Selon les procédés de fabrication mis en oeuvre, en particulier les conditions thermiques, on distingue les fibres « haut module » et les fibres « haute résistance ». Les variétés « haut module » ont un coefficient d'élasticité élevé (module de Young élevé (2)). Les variétés « haute résistance » sont particulièrement résistantes à la traction (tableau II) [4, 11].

Les fibres de graphite sont des fibres « haut module » dont la structure posséderait une rigidité plus élevée que celle de la fibre dite « haute résistance » mais l'interprétation des relations structure-propriétés fait encore l'objet de recherches [4]. Les diamètres nominaux des fibres de carbone ou de graphite se situent entre 5 et 8 μm , mais une proportion du produit ne dépassant pas 25 % peut être constituée de fibres d'un diamètre inférieur à 3 μm et d'une longueur inférieure à 80 μm [3].

Évaluation des effets

FORME, DIMENSION, SOLUBILITÉ ET BIOPERSISTANCE

D'une façon générale la pathogénicité de ces fibres est dépendante de caractéristiques communes à toutes les fibres que celles-ci soient organiques, ou minérales, naturelles ou synthétiques. Ainsi les mécanismes d'action de ces fibres vont être liés notamment à leur forme, leur dimension, leur biopersistance, la toxicocinétique et les systèmes d'épuration de l'hôte. Outre ces caractéristiques, la composition chimique propre à chaque fibre est susceptible de modifier les effets pathogènes. Ces différents critères d'activité ont fait l'objet d'un descriptif détaillé dans l'article relatif à la « Physiopathologie des maladies liées à l'amiante » publié en 1999 dans la revue

TABLEAU I

Utilisation des fibres de carbone/graphite [5, 6, 7].

Secteurs d'utilisation	Exemples d'utilisation
Sports et loisirs (40 %)	Clubs de golf, raquettes de tennis, cannes à pêche, bâtons de ski, vélos, éléments de bateau (mât, coque)...
Applications industrielles (40 %)	<ul style="list-style-type: none"> • Rouleaux de machines d'imprimerie, pièces de machines textiles, pales d'éoliennes, axes de transmission, réservoirs de gaz sous pression... • Bétons renforcés (Japon, Etats-Unis)
Aéronautique (20 %)	Freins d'Airbus®, empennages, volets, trappes d'atterrisseur...
Autres applications	Freins de voiture de formule 1, prothèses de hanche, tables de radiographie, feutre pour isolation à température élevée...

TABLEAU II

Propriétés physiques et chimiques des fibres de carbone [11].

Fibre	Densité (g/cm ³)	Résistance à la traction (MPa*)	Coefficient d'élasticité (module de Young) (GPa*)
Fibres de carbone de bas module (à base de rayonne)	1,43 - 1,70	345 - 690	21 - 55
Fibres de carbone de haut module (à base de rayonne)	1,65 - 1,82	-	345 - 517
Fibres de carbone (à base de PAN)	1,70 - 1,80	2400 - 2750	193 - 241
Fibres de carbone, fil continu (à base de brai)	2	2000	345

* MPa = méga pascal, GPa = giga pascal.

Documents pour le Médecin du Travail [12].

D'une manière générale, les fibres les plus fines et les plus longues semblent présenter la toxicité la plus importante [13]. Succinctement, au delà de 3 µm de diamètre physique, il est improbable qu'une particule fibreuse atteigne le poumon profond. Mais c'est en dessous du micromètre que la probabilité de dépôt dans l'alvéole est la plus grande. Si les diamètres nominaux des échantillons de fibres de carbone mis sur le marché sont relativement élevés (5 à 8 µm), rendant la principale fraction concernée peu respirable, une partie de l'échantillon, dont le pourcentage est rarement précisé dans les études publiées, peut pénétrer dans le poumon profond.

Par ailleurs, certaines opérations chimiques ou physiques peuvent modifier les caractéristiques granulométriques de ces fibres et entraîner l'émission de fibrilles susceptibles d'atteindre le poumon profond. Ainsi, la combustion de matériaux composites à base de fibres de carbone libère des fibres de carbone de granulométrie voisine de celle du matériau d'origine, mais l'incinération, c'est-à-dire la réduction en cendres

[11], pourrait entraîner une réduction du diamètre des fibres. D'après des expériences de combustion en laboratoire, l'importance de l'émission de fibres ainsi que la longueur de ces fibres dépendraient des flux d'air et de l'agitation mécanique au sein de la chambre de combustion. Le diamètre résultant dépendrait du taux de combustion, de la température, du taux d'oxygène et de la durée de combustion. Des fibres oxydées avant le procédé d'incinération auraient non seulement un diamètre réduit mais aussi une longueur plus courte.

Pour les matériaux composites, le type de résine interviendrait lui aussi dans la nature de ces émissions : par exemple, des composites à base de résines époxydiques libéreraient plus de fibres lors de leur incinération que lorsqu'il s'agit de composites à base de résines phénoliques [11].

Des fibres de carbone pourraient être également libérées dans l'environnement lors des phases d'usinage, à des degrés divers, mais surtout lors des phases de ponçage. Lors de la phase de perçage, il n'y aurait pas de modifications des dimensions des fibres. En revanche, lors de la phase de sciage, il y aurait rupture

(3) Solution mimant les liquides physiologiques pour étudier la dissolution *in vitro* des fibres.

longitudinale et transversale des fibres entraînant à la fois une diminution du diamètre initial et un raccourcissement de la longueur [11].

Des études de solubilité ont montré que les fibres de carbone étaient pratiquement insolubles dans des milieux proches des milieux physiologiques. L'immersion à 37 °C dans une solution physiologique de Gamble (3) n'a notamment entraîné aucune altération de surface authentifiée en microscopie électronique à balayage. De ce fait, il est probable que la biopersistance de ces fibres soit importante [11].

Toxicité expérimentale

RECHERCHE D'UN PROCESSUS FIBROGÈNE

La plupart des données concernant les effets sur la santé de ces fibres ont été obtenues chez l'animal. Les résultats sont contradictoires. L'extrapolation de ces données à l'homme doit être faite avec précaution, en tenant compte des multiples différences anatomiques, biologiques et physiologiques entre l'homme et l'animal de laboratoire.

Par exemple, les branchements des bronches du rat sont asymétriques, et les bronchioles terminales aboutissent directement dans les sacs alvéolaires, sans bronchioles respiratoires intermédiaires, contrairement à ce qui est observé chez l'homme [1].

Les mécanismes de défense sont parfois très différents selon les espèces animales utilisées en expérimentation, et même entre des espèces proches comme le rat ou le hamster [12]. Ainsi le parenchyme pulmonaire du hamster est particulièrement résistant à l'induction de cancers par les fibres alors que cette espèce a une propension importante à la formation de mésothéliomes.

Enfin, il est souvent difficile techniquement d'obtenir des fibres de carbone de dimension suffisamment petite et en nombre suffisant pour que l'inhalation par le modèle du rat puisse être comparable à l'inhalation chez l'homme. Les rongeurs présentent un filtre d'une très grande efficacité au niveau des voies aériennes supérieures. Morgan, en 1995, a montré que la déposition de fibres dans la région alvéolaire du poumon de rat atteint un pic d'environ 10 % pour des Dae (cf. encadré II) de l'ordre de 2 µm ce qui correspond à un diamètre physique de l'ordre de 0,4 µm. Pour les fibres de diamètre supérieur, la déposition alvéolaire chute rapidement [14]. Mais il est exceptionnel que les publications sur les modèles expérimentaux mentionnent toutes les indications sur les caractéristiques de

l'aérosol utilisé. Ces informations sont pourtant indispensables pour interpréter les résultats et juger de la pertinence de ces études.

Toxicité respiratoire aiguë et subaiguë

Le retentissement histologique de l'exposition continue à court terme (104 heures maximum) de hamsters exposés à un aérosol constitué à 98,8 % de particules non fibreuses d'environ 1 µm de diamètre (370 particules/ml) et à 0,8 % de particules fibreuses (2,9 fibres/ml) a été étudié après des sacrifices effectués entre 1 et 144 jours suivant l'exposition. Les fibres présentaient une granulométrie variable, de l'ordre de 1 à 2,5 µm de diamètre et jusqu'à 15 µm de longueur, les autres étant non respirables (plus de 10 µm de diamètre et plus de 100 µm de longueur). L'examen microscopique du tissu pulmonaire a permis de retrouver des macrophages chargés de particules de carbone non fibreuses, quelques fibres de carbone essentiellement dans le milieu extracellulaire et l'absence de fibrose [15].

Une étude russe publiée en 1984 a mis en évidence qu'à dose égale, l'instillation unique intra-trachéale de fibres de carbone chez le rat entraînait, après un suivi de 9 mois, moins de fibrose pulmonaire que l'amiante chrysotile (26 à 32 % des fibres de l'échantillon présentaient une longueur comprise entre 6 et 10 µm et un diamètre moyen compris entre 3 et 5 µm mais la majorité des fibres présentaient une longueur comprise entre 1 et 5 µm et 1 à 2 µm de diamètre) [16].

Une deuxième étude réalisée chez le rat a mis en évidence une légère fibrose pulmonaire après 12 mois d'observation ainsi qu'une réaction inflammatoire au décours d'une instillation intratrachéale d'une dose unique de fibres de carbone (les caractéristiques granulométriques ne sont pas clairement précisées dans cette étude). L'inflammation a été évaluée à partir des éléments cellulaires (polynucléaires neutrophiles et macrophages alvéolaires) présents dans le liquide de lavage bronchoalvéolaire. La moitié des animaux a été testée avec des fibres de carbone issues de polyacrylonitrile (PAN) alors que l'autre moitié était testée avec des fibres de carbone issues de fibres de cellulose. L'activité fibrogène était sensiblement plus marquée avec les fibres issues de PAN [17].

En 1989, Martin et coll. ont publié deux essais visant à comparer la toxicité à court terme des fibres de carbone avec celle de l' α -quartz et de l'alumine (Al_2O_3). La première étude consistait à évaluer la cytotoxicité des fibres de carbone sur des macrophages alvéolaires de lapin mis en culture. La deuxième étude a consisté à administrer à des rats une dose unique d'échantillons issus de matériaux composites contenant des fibres de carbone en instillation intra-

trachéale. La fraction respirable des échantillons de matériaux composites a été extraite afin d'obtenir dans chaque échantillon 74 % de fibres présentant un diamètre aérodynamique inférieur à 3 µm. Un mois plus tard un lavage du poumon droit et une analyse histologique du poumon gauche de chaque animal étaient effectuées. Deux des échantillons sur les 5 testés ont montré une cytotoxicité sur les macrophages alvéolaires de lapin ainsi qu'un afflux de polynucléaires neutrophiles dans les poumons des rats. Cette toxicité était de niveau intermédiaire entre celle de l' α -quartz (toxique pour le poumon) et celle de l'alumine réputée sans effet spécifique pour le poumon. La présence de résines et adjuvants a pu influencer les effets toxiques observés [18].

En 1991, Warheit et coll. ont publié les résultats d'un test court terme d'inhalation dans lequel des rats ont été exposés à des concentrations croissantes de deux types d'aérosols. Le premier était constitué de fibres respirables de carbone issues du brai et le deuxième de fibres de carbone non respirables issues du polyacrylonitrile. L'exposition à l'aérosol respirable a entraîné une réponse inflammatoire dose-dépendante transitoire avec un afflux de polynucléaires neutrophiles. Une augmentation significative de différents marqueurs d'inflammation a été observée dans les liquides de lavages broncho-alvéolaires réalisés précocement après l'exposition à l'aérosol. Ces effets étaient réversibles en 8 jours. L'histologie pulmonaire a retrouvé des pigments dans les macrophages pulmonaires et une minime hyperplasie des cellules épithéliales de type II localisée à la jonction bronchoalvéolaire. Aucun de ces effets n'a été observé avec l'aérosol de fibres non respirables. Les auteurs concluent que les expositions à ce type de fibres entraînent des effets substantiellement différents de ceux observés avec la silice cristalline et l'amiante [19].

Toxicité respiratoire subchronique

Une étude d'inhalation subchronique publiée en 1986 par Owen et coll. sur des rats exposés à des fibres de carbone (20 mg/m³, fibres à base de PAN de diamètre moyen de 7 µm), 6 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant 16 semaines n'a pas montré de retentissement fibrogène et inflammatoire sur le parenchyme pulmonaire. Certains macrophages alvéolaires contenaient quelques particules fibreuses, donc une partie de l'aérosol était susceptible d'atteindre le poumon profond. Toutefois, la proportion de ces particules respirables n'est pas renseignée dans l'article et on peut se demander si leur quantité a été suffisante pour pouvoir induire des effets pathogènes puisque l'essentiel de l'aérosol était constitué de particules fibreuses de granulométrie trop élevée pour pouvoir atteindre le poumon profond [20].

En 1998, Waritz et coll. ont publié les résultats d'un essai d'inhalation subchronique (6 heures par jour, 5 jours sur 7, pendant 16 semaines) sur des rats exposés à des fibres de carbone de diamètre 3,5 µm. Ces auteurs concluent à l'absence totale d'effets (cliniques, fonctionnels, histologiques) sur le poumon de rat, ce qui était prévisible puisque le diamètre moyen de ces fibres de 3,5 µm ne leur permet pas d'atteindre le poumon profond de ces animaux [21].

IRRITATIONS ET ALLERGIE

Un test d'irritation cutanée a été réalisé chez le lapin avec des fibres de carbone issues de PAN de diamètre 8 µm secondairement broyées. Aucune irritation cutanée n'a été observée. L'administration oculaire, chez des lapins, du même type de fibres a entraîné une irritation modérée prédominant sur la conjonctive. Les effets étaient réversibles en 7 jours [22].

Comme d'autres fibres, les fibres de carbone sont susceptibles de provoquer des dermatoses d'irritation des zones découvertes et des zones de frottement avec prurit tenace, lié à la libération locale d'histamine provoquée par l'inclusion sous-cutanée de fibres. Le prurit est majoré lors de la douche. Ces dermatoses essentiellement décrites lors d'utilisation de matériaux à base de fibres de verre ou de fibres de roche s'observeraient surtout à l'arrivée sur le poste de travail et disparaîtraient après 2 ou 3 semaines. Eedy a publié en 1996 un rapport de cas de dermatose de contact suite à l'exposition à des fibres de carbone [23].

Deux cas de dermatoses ont été décrits chez des salariés exposés à des matériaux composites constitués de résine époxydique renforcée de fibres de graphite. Dans un cas il s'agissait d'une allergie de contact attribuée à une résine époxydique. Chez un autre salarié dans le même type d'entreprise, il s'agissait d'un phénomène irritatif sans allergie associée puisque tous les tests cutanés étaient négatifs [24].

Plusieurs études rapportent des irritations de l'appareil respiratoire supérieur et de la peau chez des salariés travaillant dans des usines de production de fibres de carbone mais ces études ne permettent pas d'identifier clairement la ou les causes de ces symptômes parmi les différentes co-expositions [9]. Une étude publiée en 1982 également dans le secteur de la production n'a pas mis en évidence de retentissement bronchique ni d'aspect de fibrose à la radiologie. Les concentrations en poussières totales étaient comprises entre 0,08 et 0,39 mg/m³ avec 40 % des poussières se situant dans la fraction respirable. Cependant, la seule prise en compte du VEMS n'a peut-être pas suffi à mettre en évidence un syndrome bronchique débutant. Par ailleurs, seulement 31 des 88 salariés travaillaient

dans l'entreprise depuis plus de 5 ans [25].

L'utilisation et la transformation de matériaux composites peuvent être à l'origine d'allergies cutanées ou respiratoires en raison de la composition de certaines matrices pouvant contenir des allergènes comme des polyuréthanes, des résines époxydiques notamment.

MUTAGÉNICITÉ

Thomson en 1989 rapporte les résultats de tests de génotoxicité réalisés avec des fibres de carbone issues soit de précurseurs brai soit de précurseurs PAN. Certains essais étaient positifs uniquement avec les fibres de carbone issues de brai. Les tests étaient tous négatifs avec les fibres de carbone provenant du précurseur PAN. Ces résultats suggèrent l'existence de substances mutagènes et clastogènes dans les échantillons de fibres de carbone provenant de précurseurs brai [22].

CANCÉROGÉNICITÉ

Quelques études sont également rapportées par Thomson toujours en 1989. Les auteurs ayant réalisé ces études ont essentiellement appréhendé le potentiel cancérogène dans des expérimentations animales sur des expositions cutanées, intramédullaires, intradermiques ou intramusculaires. Le choix de ces administrations repose certainement sur l'utilisation de ce type de matériaux dans le matériel chirurgical. Ces études n'ont pas montré d'effets significatifs mais les voies d'exposition de ces études ne permettent pas de juger d'un éventuel effet par inhalation [22].

Evaluation des niveaux d'exposition

Des fibres de carbone peuvent être libérées sur les lieux de travail lors d'opérations telles que la production, le bobinage, le tissage et la coupe des fibres, de même qu'au cours de l'usinage, de la réalisation et de la manipulation des matériaux composites. Les données métrologiques publiées dans la littérature sont peu nombreuses et ont été réalisées essentiellement aux Etats-Unis par l'EPA (Environmental Protection Agency). Des concentrations pouvant aller jusqu'à 0,27 fibre/cm³ à proximité des opérations de coupe ou de bobinage ont été retrouvées,

mais les concentrations en fibres respirables étaient généralement inférieures à 0,1 fibre/cm³. La plupart des études analysant les caractéristiques des fibres de carbone sur les lieux de travail (production de fibres, tissage, usinage) ont retrouvé un diamètre moyen compris entre 3,9 et 7,8 µm et une longueur très variable (30 à 2 342 µm). Ces fibres étaient donc pour la plupart non respirables [11].

Dans le cadre d'opérations de perçage de matériaux composites, l'analyse au microscope optique à contraste de phase (MOCP) et au microscope électronique retrouvait des fibres de longueur comprise entre 50 et 100 µm et de diamètre compris entre 6 et 8 µm. Ces dimensions étaient conformes à celles des fibres du matériau composite d'origine. En revanche, dans le cadre d'opérations de sciage, les fibres avaient non seulement un diamètre réduit, par section longitudinale, mais leur longueur était également plus courte. Les opérations de ponçage pourraient entraîner des expositions de même type [11]. Luchtel, en 1993, rapporte les résultats d'études publiées dans les années 80 dans des entreprises de fabrication et de transformation de matériaux composites. L'analyse granulométrique des poussières recueillies par aspiration à ces différents postes a montré notamment des fibres de carbone de large diamètre (7 à 11 µm). La fraction respirable des poussières était inférieure à 3 % avec un diamètre moyen de ces particules à 2,7 µm. Ces particules, de morphologie très diverse, étaient majoritairement constituées d'éclats du matériaux d'origine (fibres de carbone et/ou matrice) et ne répondaient pas à la définition de fibre [26].

En France, Kauffer et coll., en 1989, ont effectué des prélèvements individuels dans 6 entreprises de transformation de matériaux composites renforcés en fibres d'aramide ou en fibres de carbone afin d'appréhender la granulométrie des fibres émises par microscopie électronique à balayage. Ces résultats ont été également comparés à une expérience d'usinage en laboratoire sur des tissus de fibres de carbone polymérisé. L'étude a mis en évidence que 67 % des mesures de concentration pondérale étaient inférieures à 1 mg/m³. Les valeurs les plus élevées (> 5 mg/m³) étaient observées le plus souvent à des postes dépourvus de systèmes de captage des poussières. Les concentrations en fibres respirables et en fibres non respirables étaient dans 93 % des cas inférieures à 1 fibre/cm³. Les résultats granulométriques des fibres générées en usine sont comparables à ceux des fibres générées lors de l'expérience en laboratoire. Les longueurs moyennes géométriques étaient comprises entre 1,9 et 4,3 µm et les diamètres moyens géométriques étaient compris entre 0,3 et 1 µm. La moyenne des rapports longueur sur diamètre était comprise entre 4,4 et 8,8. Ces constatations montrent que la granulométrie des fibres prélevées est très diffé-

rente de celle des fibres d'origine dont le diamètre est compris entre 7 et 10 μm . Bien que la technique utilisée ne permette pas d'identifier les fibres observées, les auteurs suggèrent que ces éclats pourraient être en partie constitués de résine par analogie avec ce qui a été observé lors de l'usinage de polyesters stratifiés. Par ailleurs, les auteurs constatent que les caractéristiques dimensionnelles de ces fibres sont très différentes de celles générées dans les industries de l'amiante et des fibres minérales puisqu'il est en particulier exceptionnel d'observer, dans l'industrie des fibres de carbone, des fibres dont le rapport longueur/diamètre soit supérieur à 20 [27].

Plus récemment, le service Prévention de la Caisse régionale d'assurance maladie d'Aquitaine s'est intéressé à la production de poussières fines de carbone dans les ateliers. Une étude granulométrique des fragments particuliers issus d'un « écheveau » de fibres de carbone soumis à des contraintes mécaniques sévères a été réalisée. Les analyses ont mis en évidence que jusqu'à la limite d'observation de 0,8 μm , aucune fibrille de carbone ayant les caractéristiques géométriques de fibres respirables n'a été observée. Ces résultats ont confirmé les observations microscopiques faites en contraste de phase sur des prélèvements au poste de travail. L'auteur alerte sur l'existence d'une fraction relativement importante (15 % en poids de l'échantillon initial) de particules respirables et notamment de moins de 3 μm pour les plus fines. Par ailleurs, ces techniques ne détectent pas celles de moins de 0,3 μm mais il est probable qu'elles existent. La nocivité des nanoparticules (< 0,1 μm) fait l'objet actuellement de nombreuses interrogations [28].

En France, une exploitation des données disponibles dans la base COLCHIC de l'INRS sur les niveaux d'expositions professionnelles aux fibres de carbone en entreprise à partir de mesures d'expositions individuelles et prélèvements d'ambiance réalisés durant la période 1987-1999 est présentée en *annexe II*. Ces prélèvements ont été effectués sur des durées généralement comprises entre 2 heures et 8 heures. Compte tenu du faible nombre de résultats disponibles, ils n'ont pas été standardisés sur la durée : en effet, ils concernent des prélèvements dont la durée varie de quelques minutes à plusieurs heures.

Ces données concernent les secteurs d'activités professionnelles suivants :

- le tissage, moulinage et texturation des textiles artificiels ou synthétiques ;
- la construction aéronautique, spatiale et la fabrication d'équipements d'aide à la navigation ;
- les travaux divers lors de la fabrication de matériaux composites-plastiques ;
- les travaux divers d'usinage par enlèvement de matière ;
- les opérations diverses de fabrication de fils et tissus.

Si la médiane des valeurs individuelles relevées est relativement peu élevée à 0,095 fibre/cm³,

on observe en revanche des valeurs maximales à 2,37 fibres/cm³ pour la fraction de fibres respirables (D<3 μm et L>5 μm) lors de certaines opérations dans les secteurs de la construction aéronautique, spatiale et de la fabrication d'équipement d'aide à la navigation et notamment lors de l'usinage par enlèvement de matière.

L'émission de fibres de carbone peut également survenir lors de la combustion de matériaux composites en contenant. Mais seuls les procédés d'incinération sont susceptibles d'entraîner une réduction de leur diamètre [11]. Des prélèvements d'air ont été effectués à la suite de deux accidents d'avions militaires. Les analyses ont mis en évidence une augmentation des poussières et fibres de carbone lors des opérations de nettoyage des zones d'accident. Pour le premier accident et avant déblaiement, les concentrations en fibres étaient inférieures à 0,01 fibre/cm³ et la fraction de poussières respirables était de 0,02 mg/m³. Lors des opérations de nettoyage, ces valeurs étaient respectivement comprises entre 0,02 et 0,56 fibre/cm³ et inférieures à 0,17 mg/m³. Lors du second accident, moins de 0,1 fibre/cm³ a été retrouvé avant déblaiement et jusqu'à 7 fibres/cm³ lors des opérations de nettoyage [26].

Il n'existe pas actuellement de valeurs limites d'exposition recommandées pour les fibres de carbone comme il en existe pour d'autres fibres minérales ou organiques en France (*tableau III*) [29]. En l'absence de valeur spécifique, il est possible, sous réserve d'avoir effectué un prélèvement type poussières, de se reporter aux recommandations émises pour les poussières réputées sans effet spécifique, soit une VME de 10 mg/m³ pour les poussières inhalées et 5 mg/m³ pour les poussières alvéolaires. Il s'agit donc d'un dosage pondéral, qui ne tient pas compte de la proportion de fibres.

Une VME existe pour le graphite sous forme non fibreux (2 mg/m³ pour la fraction alvéolaire) [29]. La marine américaine, quant à elle, préconise 3 fibres/cm³ pour les fibres de carbone [26].

Pour les prélèvements et les analyses, en l'absence de recommandations spécifiques aux fibres de carbone, il convient de se reporter aux recommandations émises pour les prélèvements et analyses des fibres d'amiante [30]. Cette méthodologie est actuellement la seule qui soit validée et elle s'applique de façon générale à toute mesure de fibres dans l'atmosphère.

VME existantes pour certaines fibres minérales de synthèse [29].

	VME (fibre/cm ³)
Fibres de p-aramide	1
Fibres de céramique	0,6
Fibres de laitier	1
Fibres de roche	1
Fibres de verre	1

TABLEAU III



Mesures préventives

RÉGLEMENTATION

Actuellement ni les fibres de carbone, ni les fibres de graphite ne font l'objet d'une classification par l'Union Européenne ou par le Centre international de recherche contre le cancer.

MESURES TECHNIQUES

Les caractéristiques physicochimiques de ces particules sont en évolution permanente d'un point de vue technique et les données encore trop partielles pour permettre une évaluation de risque complète. Il convient donc de mettre en place des mesures préventives collectives et individuelles lors de ces opérations de travail afin de réduire au maximum les possibilités d'expositions par voie respiratoire.

Le Bureau international du travail (BIT), en 1990, a préconisé les mesures préventives suivantes lors de l'utilisation des fibres minérales et synthétiques parmi lesquelles figuraient les fibres de carbone et de graphite [3] :

- 1 - choix des produits se présentant sous une forme qui permette de les utiliser avec un minimum d'interventions susceptibles de dégager des poussières et des fibres ;
- 2 - séparation, automatisation ou mise en appareil clos du procédé ;
- 3 - séparation des lieux de travail pour certaines opérations ;
- 4 - captage des poussières à la source (une ventilation locale est toujours préférable à une ventilation générale) ;
- 5 - humidification, lorsque cela est possible, des produits contenant des fibres, avant leur manipulation.
- 6 - emploi d'outils spéciaux produisant peu de poussières ;
- 7 - lutte contre l'empoussièrement des machines et des zones de travail par des méthodes appropriées elles-mêmes non génératrices de poussières (aspiration avec un aspirateur équipé d'un filtre à très haute efficacité, nettoyage par voie humide) ;
- 8 - port de gants, de vêtements amples mais ajustés au cou, aux poignets et aux chevilles, pour limiter les risques d'irritation cutanée ;
- 9 - protection des yeux par le port de lunettes de sécurité ;
- 10 - interdiction de boire, de manger, de fumer sur les lieux de travail ;
- 11 - pour certaines opérations ponctuelles polluan-

tes, port d'appareil de protection respiratoire filtrant équipé de filtre P2 au minimum. Le port de ce type de protection pourra également être recommandé dans l'attente de la mise en place de systèmes de captage à la source. Si des données météorologiques signalent la présence de particules très fines (nanoparticules), un filtre P3 sera préférentiellement recommandé ;

12 - jamais de balayage ou d'utilisation de la soufflette à air comprimé ;

13 - respect de certaines règles d'hygiène et d'organisation du travail :

- ranger et laver les vêtements de travail séparément des autres vêtements,

- se doucher et se savonner en fin de poste pour limiter l'incrustation des fibres dans la peau.

Il convient, en outre, d'attirer l'attention sur certaines caractéristiques de ces particules de carbone comme notamment la bonne conduction de l'électricité et la combustibilité. Les dépôts de ce type de matériaux sont donc susceptibles de provoquer des dysfonctionnements de matériels électriques (automates...), de brûler ou d'exploser en cas de dépôt important [31].

SUIVI MÉDICAL

Il n'existe pas de suivi médical spécial arrêté réglementairement. Cependant, le suivi médical suivant peut-être proposé : bilan de référence à l'embauche associant une radiographie pulmonaire standard de face et des explorations fonctionnelles respiratoires.

En effet l'absence de bilan de référence rend toujours difficile l'appréciation d'une pathologie et son lien possible avec l'exposition professionnelle. La périodicité de ces examens reste à l'appréciation du médecin du travail en fonction des niveaux d'empoussièrement sur les lieux de travail concernés.

Des co-expositions actuelles ou passées à d'autres matériaux présentant une toxicité respiratoire (amiante et fibres céramiques réfractaires notamment) devront être recherchées. Le suivi médical sera alors adapté en fonction de l'existence de ce type de risque.

Conclusion

Les données toxicologiques disponibles concernant les fibres de carbone sont encore insuffisantes et pas toujours pertinentes pour permettre une évaluation de risque complète et détaillée de leurs effets sur la santé de l'homme au travail. Certaines informations incitent toutefois à la prudence lors de leur manipulation à l'occasion de leur production et de leur transformation en

matériaux et produits secondaires. Contrairement à certaines fibres minérales artificielles, les fibres de carbone et de graphite peuvent à l'occasion de certaines opérations de travail (sciage, ponçage, recours à l'incinération, usinage par enlèvement de matière notamment) se scinder longitudinalement en microfibrilles plus fines et donc plus pénétrantes dans les voies respiratoires. Par ailleurs, certaines techniques de travail peuvent être à l'origine de l'émission de poussières fines, voire ultrafines, dont certaines études ont montré leur faible potentiel à se dissoudre dans des milieux proches des milieux physiologiques de l'homme. Ces caractéristiques doivent donc inciter, en attendant la réalisation d'études toxicologiques complémentaires, à la mise en place de mesures de protection collective et individuelle lors de ces opérations de travail.

Pour permettre de compléter les informations, une stratégie systématisée d'études toxicologiques devrait être initiée afin de préciser les dangers de ces matériaux. Les études ayant porté sur ces points depuis la création de ces fibres sont peu nombreuses, comme le montre cette revue de la littérature. Un des problèmes

réside sûrement dans le contexte réglementaire actuel. Si des études et recherches sont requises réglementairement concernant certains produits : aliments, médicaments, cosmétiques, substances chimiques nouvelles mises sur le marché et soumises à déclaration depuis le 1^{er} octobre 1979, les fibres représentent une classe de produits qui n'est pas concernée par ces réglementations. Seules certaines fibres minérales artificielles, les fibres de silicates vitreuses artificielles à orientation aléatoire, sont classées selon la directive européenne 97/69/CE du 5 décembre 1997, transposée en France par l'arrêté du 28 août 1998⁽⁴⁾. Les fibres de carbone, ne sont pas concernées par cette réglementation. Ceci contribue certainement au manque de données toxicologiques disponibles à ce jour sur ce type de fibres.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier les entreprises pour leur participation active lors des visites ainsi que les médecins du travail qui ont participé à cette étude.

(4) Pour plus d'informations :

- Travail et Sécurité, 1998, **577**, pp. 56-58.

- Les laines minérales d'isolation bonnes pratiques d'utilisation.

INRS, Fiche pratique de Sécurité, 2001, ED 93, 4 p.

- Le point des connaissances sur... Substitution de l'amiante. INRS, 2000, ED 5006, 4 p.

Bibliographie

[1] Fibres minérales et amiante : rapport du groupe scientifique pour la surveillance des atmosphères de travail (G2SAT). *Documents pour le Médecin du Travail*, 1997, **69**, pp. 45-54.

[2] Effets sur la santé des fibres de substitution de l'amiante. Expertise collective. Paris, Les éditions INSERM, juin 1998, pp. 1-54.

[3] Sécurité dans l'utilisation des fibres minérales et synthétiques. Paris, Série : Sécurité, Hygiène et Médecine du travail, n° 64. Genève, Bureau international du travail, 1990, pp. 41-50.

[4] LUYCKX J.- Fibres de carbone. Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux non-métalliques, 1994, A 2210, pp. 1-16 et A 2211 pp. 1-14.

[5] VIGNES J.-L., ANDRE G., KAPALA F. - Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques (minéraux et organiques). Métaux et matériaux. Centre de ressources pédagogiques en chimie. Economie - Industrie. Cachan, Ecole normale supérieure, 7^e édition, 1997, 458 p.

[6] GAY D.- Matériaux composites. 4^e édition, collection matériaux. Paris, éditions Hermès science publications, 1997. 672 p.

[7] LAPEROUSAZ P.- Toray va produire aux États-Unis. *L'Usine Nouvelle*, 1997, **2603**, p. 30.

[8] STEINHAUSSER W.- Les fibres de carbone Tenax. Document remis aux participants de la journée thématique « les textiles de substitution de l'amiante ». Lyon, Institut textile de France, 1997, 7 p.

[9] BROCHARD P., PAIRON J.-C., BIGNON J.- Pénétration, déposition, clairance et biopersistence des fibres minérales. *Revue de Médecine du Travail*, 1995, **XXII** (1), pp. 31-38.

[10] International Programme on Chemical Safety (IPCS). Asbestos and other mineral fibres. Environmental Health Criteria. Genève, World Health Organization, 1986, 194 p.

[11] Selected synthetic organic fibres. Environmental Health Criteria. Genève, World Health Organization, 1993, 100 p.

[12] ROOS F.- Physiopathologie des maladies liées à l'amiante. *Document pour le Médecin du Travail - spécial Amiante*, 1999, **78**, pp. 91-102.

[13] STANTON M.F., LAYARD M., TEGERIS A., ET COLL. - Carcinogenicity of fibrous glass : pleural response in the rat in relation to fiber dimension. *Journal of the National Cancer Institute*, 1977, **58** (3), pp. 587-603.

[14] MORGAN A. - Deposition of inhaled asbestos and man-made mineral fibres in the respiratory tract. *The Annals of Occupational Hygiene*, **39** (5), 1995, pp. 747-758.

[15] HOLT P.F., HORNE M. - Dust from carbon fiber. *Environmental Research*, 1978, **17**, pp. 276-283.

[16] TROITSKAIA N.A., VELITCHKOVSKII B.T., KOGAN F.M., ELNITCHNYKH L.N. - Comparative fibrogenicity of carbon fibre and asbestos. *Gigiena i sanitariya*, 1984, **6**, pp. 18-20.

INRS

Documents pour le Médecin du Travail N° 92 4^e trimestre 2002

- [17] FEDIKINA R.P. - Biological effect of exposure to carbon fibre dust (experimental data). *Gigiena truda i professional nye zbolevaniya*, 1984, **3**, pp. 30-32.
- [18] MARTIN T.R., MEYER S.W., LUCHTEL D.R. - An evaluation of the toxicity of carbon fiber composites for lung cells in vitro and in vivo. *Environmental Research*, 1989, **49** (2), pp. 246-261.
- [19] WARHEIT D.B., HANSEN M.C., CARAKOSTAS M.C., HARTSKY M.A. - Inhalation of respirable - sized carbon fibers produces transient pulmonary inflammatory effects. *The American Review of Respiratory Disease*, 1991, **143** (4), pp. A699.
- [20] OWEN P.E., GLAISTER J.R., BALLANTYNE B., CLARY J.J. - Subchronic inhalation toxicology of carbon fibers. *Journal of Occupational Medicine*, 1986, **28** (5), pp. 373-376.
- [21] WARITZ R.S., BALLANTYNE B., CLARY J.J. - Subchronic inhalation toxicity of 3,5 µm diameter carbon fibers in rats. *Journal of Applied Toxicology*, 1998, **18** (3), pp. 215-223.
- [22] THOMSON A.S. - Toxicology of carbon fibers, in: KUTZMAN R.S., CLEWELL H.J. - Conference on occupational health aspects of advanced composite technology in the aerospace industry. *Applied Industrial Hygiene*, 1989, pp. 29-33.
- [23] EEDY D.J. - Carbon-fibre-induced airborne irritant contact dermatitis. *Contact Dermatitis*, 1996, **35** (6), pp. 362-363.
- [24] MATHIAS C.G. - Allergic contact dermatitis from a nonbisphe-nol A epoxy in a graphite fiber reinforced epoxy laminate. *Journal of Occupational Medicine*, 1987, **29** (9), pp.754-755.
- [25] JONES H.D., JONES T.R., LYLE W.H. - Carbon fibre: Results of a survey of process workers and their environment in a factory producing filament continuous. *The Annals of Occupational Hygiene*, **26** (4), 1982, pp. 861-867.
- [26] LUCHTEL D.L. - Carbon/Graphite Toxicology. In: WARHEIT D.B. (éd.) - *Fiber Toxicology*. San Diego, California, Academic Press Inc., 1993, pp. 493-521.
- [27] KAUFFER E., VIGNERON J.C., VEISSIÈRE S. - Emission de fibres lors de l'usinage de matériaux composites. Extrait de : CICALLELA A., FRANÇOIS D., N'GUYEN O. - Actes du VIII^e Symposium international sur la santé au travail dans la production des fibres artificielles organiques. Paris, INRS, 1990, ED 1323, pp. 29-32.
- [28] BARAT F. - Etude granulométrique des fragments particulaires issus d'un échantillon de fibres de carbone usiné. Rapport technique du laboratoire interrégional de chimie. Bordeaux, CRAM Aquitaine, 2001, 6 p.
- [29] Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. *Cahiers de Notes Documentaires-Hygiène et Sécurité du Travail*, 1999, **174**, pp. 57-75.
- [30] Qualité de l'air - Détermination de la concentration en fibres d'amiante par microscopie électronique à transmission. Méthode indirecte, norme française homologuée, NF X 43-050. Saint-Denis-La-Plaine, AFNOR, 1996, 42 p.
- [31] Essais de freinage. Exposition aux poussières de carbone. *Travail et Sécurité*, 1999, **584**, p. 48.

Visites en entreprises de fabrication de produits à base de fibres de carbone

Deux visites d'entreprises de fabrication de produits à base de fibres de carbone ont été réalisées dans le but de visualiser concrètement les différentes étapes de fabrication et d'usinage. Ces visites organisées par les médecins du travail ont été l'occasion de discuter des symptômes ressentis par les opérateurs et du suivi médical mis en place.

La première visite a concerné une entreprise de fabrication de matériaux de friction pour des applications spécifiques. L'usine emploie des fibres de PAN déjà pré-oxydé, de coloration noire (afin d'éviter le dégagement d'acide cyanhydrique qui se produit lors de cette phase de pré-oxydation).

Ces fibres de PAN pré-oxydé se présentent sous forme d'écheveaux étroits. Lors de la phase d'aiguilletage, les bandes étroites de fibres sont élargies et superposées de manière particulière afin d'obtenir une épaisseur satisfaisante du matériau, qui prend alors un aspect de « moquette ». Les machines sont nettoyées trois fois par jour. Les poussières sont aspirées par le bas.

Dans la suite du process, des pièces sont découpées manuellement dans la « moquette » (atelier non visité). Une phase thermique se déroule schématiquement en 2 étapes dans un autre atelier :

1 - Carbonisation : chauffage des pièces à haute température pendant plusieurs jours, ce qui entraîne la libération d'acide cyanhydrique et de résidus de sodium métallique. Cette étape libère des poussières.

2 - Infiltration : elle se fait en 2 étapes de chauffage à températures différentes, sous mélanges de gaz, avec ablation de la « croûte » initiale obtenue à la fin de la première étape. Chaque étape du procédé dure plusieurs semaines.

En fin de process, les pièces obtenues pèsent environ 6 kg et contiennent 99,99 % de carbone. Ces étapes sont réalisées dans des fours qui fonctionnent en dépression.

Les pièces sont disposées sur des plateaux afin d'être acheminées dans les fours. Chaque pièce aura été manipulée 30 à 40 fois à l'issue de ces différentes étapes.

Ces fours nécessitent d'être nettoyés régulièrement en raison de l'accumulation progressive de goudrons. Tous les 6 mois, le revêtement spécial d'isolation, composé de coques moulées en céramique, est entièrement changé, par une entreprise extérieure. Les travailleurs sont pourvus de demi-masques P3 jetables, de combinaisons et de surchaussures jetables. Le port du harnais et l'encordage sont vivement recommandés lors du nettoyage des fours.

Dans l'intervalle des changements de coques, la maintenance utilise des fragments de nappes non tissées à base de fibres de céramique (classées dans la catégorie 2 des substances cancérigènes).

Après une phase finale d'usinage, les pièces prennent leur aspect définitif.

Certaines pièces sont ensuite testées sur un banc d'essais piloté par des logiciels de simulation, afin de contrôler leur conformité à une utilisation réelle. Cet atelier est sous le contrôle quasi exclusif des machines. Le délai entre la commande et la livraison est de 5 à 6 mois.

Les travailleurs, qui sont soumis à une surveillance médicale particulière, passent une visite annuelle qui comprend un examen clinique complet et la réalisation systématique d'explorations fonctionnelles respiratoires (EFR) et d'une radiographie pulmonaire.

Le médecin du travail a signalé 2 types d'effets cutanés :

- dans l'atelier d'aiguilletage des fibres, certains nouveaux embauchés rapportent un prurit cutané avec phénomène d'accoutumance au fil du temps ;
- lors de l'étape de la carbonisation, les poussières de carbone entraînent des effets cutanés agressifs et irritants nécessitant un isolement cutané total.

Les examens complémentaires réalisés (EFR, imagerie) n'ont retrouvé aucune anomalie. Il est à noter que certains salariés sont employés depuis presque 15 ans.



La deuxième usine visitée fabrique, entre autres, des pièces pour le revêtement extérieur d'avions, dans les domaines de l'aérospatiale et de l'aviation civile.

L'usine est divisée en plusieurs ateliers spécialisés :

Atelier de découpage

Le matériau de base qui arrive à l'usine est constitué de fibres de carbone tressées et plus ou moins mélangées à d'autres fibres (fibres de verre, de polyaramide...), qui ont été ensuite incorporées à une résine (résine époxy, phénolique, polyamide...). Ce « tissu » est protégé par un film plastique et se présente sous la forme de rouleaux.

Le découpage des pièces est effectué par jet d'eau à haute pression (découpe jet d'eau à commande numérique). Puis chaque pièce est marquée pour conserver sa traçabilité.

Atelier de drapage

La protection plastique est détachée manuellement, à l'aide d'un cutter.

Les pièces sont alors ajustées sur des moules, en une ou plusieurs épaisseurs, puis recouvertes d'un tissu de drainage. Le tout est recouvert d'un film de plastique avec joints de mastic. Le vide est créé à l'aide d'une centrale de vide.

On interpose parfois des pièces en « nid d'abeilles » pour alléger les structures tout en les rigidifiant. Le lissage des pièces sur les moules se fait à mains nues pour éviter que le « tissu » ne colle aux gants.

Les pièces ajustées sur les moules sortent de l'atelier sur des chariots.

Atelier de polymérisation :

Les pièces ajustées sont introduites dans des autoclaves à des températures de polymérisation proches de 200 °C, sous pression, ce qui entraîne une répartition homogène de la résine dans les différentes couches, puis un durcissement qui est définitif.

Ces autoclaves sont isolés à l'air et leur intérieur est constitué d'une cuve en inox. Les pièces sont alors démoulées.

Atelier de contrôle

Les pièces sont contrôlées grâce à des appareils à ultra-sons (les pièces sont arrosées d'eau). Les zones pour lesquelles il y a un doute sont automatiquement marquées afin d'être recontrôlées manuellement.

Atelier d'ajustage et de ponçage

L'usinage se fait à l'aide de machines et manuellement. Des installations robotisées de perçage effectuent les multiples microperforations des pièces dans le cadre d'un traitement acoustique. Pour la part manuelle de forage, l'opérateur peut utiliser une aspiration à la source. La protection individuelle comprend le port d'un masque, de gants et d'un casque anti-bruit (atelier très bruyant).

Atelier de peinture

Les pièces sont peintes à l'aide de peintures dont les solvants sont l'objet d'une attention toute particulière vis-à-vis des risques qu'ils peuvent présenter pour la santé des opérateurs.

Atelier d'assemblage

Les pièces sont assemblées dans ce dernier atelier. On constate la présence de bruit et une forte odeur d'un nouveau produit dont la toxicité est en cours d'évaluation par le médecin du travail.

L'ensemble des opérations demande environ 1 mois. La surveillance médicale réalisée par le médecin du travail comprend la réalisation d'un bilan sanguin annuel en fonction des autres risques chimiques (numération formule sanguine, bilan hépatique, bilan rénal). Une radiographie pulmonaire annuelle est prescrite aux opérateurs effectuant le perçage et le ponçage des matériaux à base de fibres de carbone. Les différents examens pratiqués n'ont pas retrouvé d'anomalies à ce jour.

Extraction de la base de données COLCHIC

Evaluation des expositions professionnelles aux fibres de carbone

Les données de la base COLCHIC sont issues des résultats d'évaluation d'exposition professionnelle obtenus par les laboratoires interrégionaux de chimie des Caisses régionales d'assurance maladie et des laboratoires spécialisés de l'INRS. Ces résultats ont pu être obtenus dans des conditions d'exposition particulières et ne peuvent prétendre être dans tous les cas représentatifs d'un secteur professionnel donné. Ils sont destinés à l'usage exclusif du demandeur dans un but de prévention des maladies professionnelles.

Les prélèvements ont été effectués, à un débit de 1 litre/minute, sur des filtres de diamètres 25 millimètres quadrillés, généralement réservés au comptage des fibres d'amiante par microscopie optique. Le comptage des fibres a été réalisé par microscopie à contraste de phase. Cette technique ne permet pas d'identifier la nature chimique des fibres et la spécificité des fibres de carbone a été obtenue à partir des commentaires mentionnés dans le dossier d'intervention : par exemple, mise en œuvre de fibres de carbone.

Deux types de fibres ont été comptées :

les fibres de longueur supérieure à 5 micromètres et de diamètre supérieur à 3 micromètres ($L > 5 \mu\text{m}$ et $D > 3 \mu\text{m}$) et les fibres de longueur supérieure à 5 micromètres et de diamètre inférieur à 3 micromètres ($L > 5 \mu\text{m}$ et $D < 3 \mu\text{m}$).

Résultats bruts sur l'ensemble des prélèvements.

(les résultats sont exprimés en fibres/cm³ d'air)

Type de fibre	Type de prélèvement	Nombre de résultats	Moyenne	Etendue	Médiane
$L > 5 \mu\text{m}$ $D > 3 \mu\text{m}$	Ambiance	87	0,0163	0,0015 - 0,21	0,007
$L > 5 \mu\text{m}$ $D < 3 \mu\text{m}$	Ambiance	97	0,0881	0,0030 - 2,70	0,025
$L > 5 \mu\text{m}$ $D > 3 \mu\text{m}$	Individuel	120	0,0465	0,0025 - 0,35	0,040
$L > 5 \mu\text{m}$ $D < 3 \mu\text{m}$	Individuel	131	0,1809	0,0600 - 2,37	0,095

Tissage, moulage et texturation des textiles artificiels ou synthétiques.

(les résultats sont exprimés en fibres/cm³ d'air)

Type de fibre	Type de prélèvement	Nombre de résultats	Moyenne	Etendue	Médiane
$L > 5 \mu\text{m}$ $D > 3 \mu\text{m}$	Ambiance	30	0,0135	0,0025 - 0,05	0,0062
$L > 5 \mu\text{m}$ $D < 3 \mu\text{m}$	Ambiance	30	0,0582	0,0035 - 0,24	0,0200
$L > 5 \mu\text{m}$ $D > 3 \mu\text{m}$	Individuel	33	0,0284	0,0025 - 0,19	0,0150
$L > 5 \mu\text{m}$ $D < 3 \mu\text{m}$	Individuel	33	0,0764	0,0060 - 0,25	0,0500

Construction aéronautique, spatiale et fabrication d'équipement d'aide à la navigation.

(les résultats sont exprimés en fibres/cm³ d'air)

Type de fibre	Type de prélèvement	Nombre de résultats	Moyenne	Etendue	Médiane
L>5µm D>3µm	Ambiance	49	0,0182	0,0015 - 0,21	0,0075
L>5µm D<3µm	Ambiance	52	0,1216	0,0030 - 2,70	0,0305
L>5µm D>3µm	Individuel	83	0,0529	0,0025 - 0,35	0,0400
L>5µm D<3µm	Individuel	93	0,2218	0,0020 - 2,37	0,1100

Fabrication de matériaux composites fibres de carbone - plastique.

(les résultats sont exprimés en fibres/cm³ d'air)

Type de fibre	Type de prélèvement	Nombre de résultats	Moyenne	Etendue	Médiane
L>5µm D>3µm	Ambiance	31	0,0146	0,0015 - 0,150	0,0075
L>5µm D<3µm	Ambiance	31	0,0314	0,0030 - 0,110	0,0190
L>5µm D>3µm	Individuel	54	0,0500	0,0300 - 0,164	0,0422
L>5µm D<3µm	Individuel	54	0,1242	0,0300 - 0,633	0,0925

Usinage par enlèvement de matière.

(les résultats sont exprimés en fibres/cm³ d'air)

Type de fibre	Type de prélèvement	Nombre de résultats	Moyenne	Etendue	Médiane
L>5µm D>3µm	Ambiance	10	0,0302	0,0025 - 0,21	0,0072
L>5µm D<3µm	Ambiance	20	0,0942	0,0130 - 0,49	0,0300
L>5µm D>3µm	Individuel	24	0,0628	0,0050 - 0,35	0,0350
L>5µm D<3µm	Individuel	31	0,3681	0,0200 - 2,37	0,2700

Opérations diverses de fabrication de fil et de tissus.

(les résultats sont exprimés en fibres/cm³ d'air)

Type de fibre	Type de prélèvement	Nombre de résultats	Moyenne	Etendue	Médiane
L>5µm D>3µm	Ambiance	30	0,0136	0,0025 - 0,05	0,0625
L>5µm D<3µm	Ambiance	30	0,0528	0,0035 - 0,24	0,0200
L>5µm D>3µm	Individuel	32	0,0283	0,0025 - 0,19	0,0135
L>5µm D<3µm	Individuel	36	0,0745	0,0060 - 0,25	0,0500