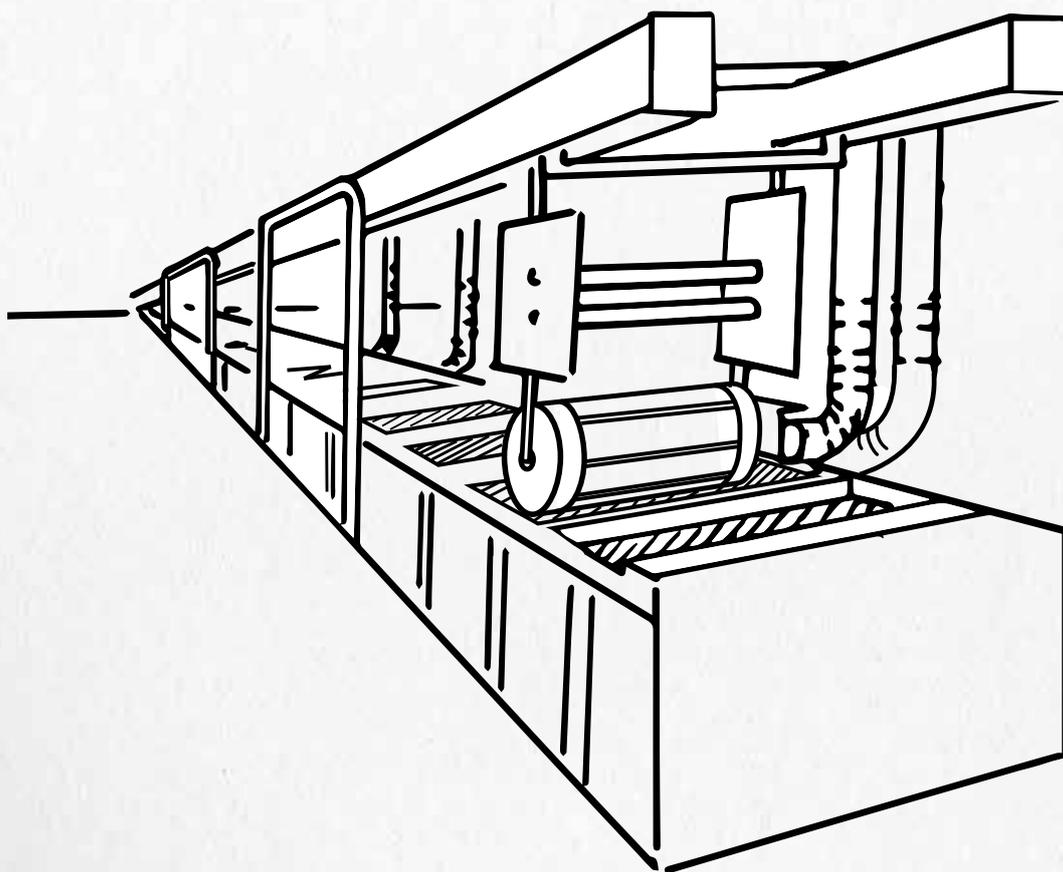


TRAITEMENT DE SURFACE : MAÎTRISER LES RISQUES LIÉS À LA MISE EN ŒUVRE DES SELS DE NICKEL



REMERCIEMENTS

**Ce guide a été réalisé
par un groupe de travail associant :**

- Les Contrôleurs de sécurité, ingénieurs conseil et conseillers médicaux de la **CRAMIF**, Service Prévention des Risques Professionnels.
- **L'UITS** (Union des Industries de Technologies des Surfaces).
- Le **Nickel Institute**.

L'étude d'estimation des risques liés aux expositions au nickel a été rendue possible grâce à la contribution d'une douzaine d'entreprises de traitement de surface de l'Île-de-France et l'apport des médecins du travail de 8 SIST (ACMS, AMET, AMETIF, METRA 92, CIAMT, YST, SIST VO, SEST) : qu'ils en soient remerciés.

| | |
|-----------------|--|
| <i>Page 5</i> | Introduction |
| Partie 1 | Contexte |
| <i>Page 6</i> | <ul style="list-style-type: none">● Le traitement de surface● Les utilisations des sels de nickels● La toxicologie du nickel et des sels mis en œuvre |
| Partie 2 | Substituer les sels de nickel |
| <i>Page 15</i> | <ul style="list-style-type: none">● La démarche de substitution● Les pistes de substitution des sels de nickel● Des solutions alternatives existent |
| Partie 3 | À défaut de substitution, réduire et maîtriser l'exposition |
| <i>Page 20</i> | <ul style="list-style-type: none">● Présentation de l'étude pluridisciplinaire● Démarche de prévention |
| <i>Page 35</i> | Conclusion |
| <i>Page 36</i> | Pour en savoir plus |
| <i>Page 37</i> | Annexes |

INTRODUCTION

L'utilisation des sels de nickel est omniprésente dans les ateliers de traitement de surface. Les opérateurs peuvent être exposés au nickel et à ses sels (sulfate, sulfamate, chlorure...).

Or, ces composés sont cancérogènes avérés ou possible pour l'homme (cancer broncho-pulmonaire, cancer des cavités nasales) et présentent d'autres risques toxiques sévères pour la santé tels que : dermatoses de contact, rhinites, irritations des voies respiratoires pouvant entraîner des bronchites asthmatiformes.

Ainsi la substitution du nickel et de ses sels doit être recherchée en priorité comme spécifiée dans le décret CMR du 1^{er} février 2001. Dans le cas où cette substitution n'est pas réalisable, l'exposition doit être réduite au plus bas niveau techniquement possible pour prévenir les risques d'effets sur la santé chez les travailleurs exposés.

Dans le cadre de la prévention des risques cancérogènes, le service Prévention de la CRAMIF et l'Union des Industries de Technologies des Surfaces (UITS) ont décidé de mener une action visant à évaluer et proposer des solutions pour réduire l'exposition aux sels de nickel dans les ateliers concernés.

Les objectifs de cette action sont :

- promouvoir les **techniques de substitution** des sels de nickel dans les établissements de traitement de surface,
- à défaut de substitution, définir et faire connaître les bonnes pratiques de prévention.

Ce guide s'adresse aux entreprises qui disposent d'une ou plusieurs lignes de traitement de surface mettant en œuvre des sels de nickel.

Un travail similaire avait été réalisé en 2008 autour de l'exposition au chrome VI.

Après une présentation de l'activité de traitement de surface et des données toxicologiques, ce guide recense de manière non exhaustive les procédés de substitution du nickel connus à ce jour, montre les moyens disponibles pour maîtriser les risques en s'appuyant sur une estimation de l'exposition dans une douzaine d'entreprises et illustre les propos d'exemples concrets rencontrés lors des interventions.

Il est susceptible d'évoluer en fonction de l'acquisition de connaissances nouvelles au cours du temps.

NB : Les activités connexes aux traitements des pièces ne sont pas abordées dans ce document (gestion des stocks, traitement des effluents, opérations de maintenance et de nettoyage...). Un document INRS traite de la globalité des risques (Ateliers de traitement de surface. Prévention des risques chimiques. Santé et sécurité des personnes. INRS ED 827).

Partie 1

Contexte

Des notions de base sur l'activité de traitement de surface, son rôle et les secteurs industriels utilisateurs sont présentés dans la première partie. La toxicologie du nickel et des sels est aussi détaillée.

● Le traitement de surface

■ Le principe

Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux. Le but est d'améliorer ou modifier les propriétés mécaniques et physiques d'une pièce (conductibilité électrique, résistance à l'usure ou au frottement...), de maîtriser sa performance (résistance à la corrosion, solidité), et d'améliorer son aspect externe. Il permet d'augmenter la durée de vie d'un produit.

Le traitement de surface peut être réalisé soit en sous-traitance (25 % de la facturation) soit en atelier intégré. Les sous-traitants procèdent à des travaux selon les prescriptions de leur client, le donneur d'ordre. D'une façon générale, il s'agit de petites et moyennes entreprises.

Les ateliers intégrés se trouvent au sein de la chaîne de production des grandes entreprises de l'automobile, de l'aéronautique, des biens d'équipements... L'intégration devient préférable à la sous-traitance dès que la production concerne de grandes séries ou nécessite des process de grandes tailles (exemple : traitement des pièces de carlingue aéronautique).

Les traitements des matériaux se répartissent en cinq catégories :

▶ les revêtements ;

- par voie humide¹ avec des dépôts électrolytiques (électrodéposition) ou chimiques, destinés à recouvrir le support d'une couche protectrice,
- par voie sèche en phase vapeur avec des dépôts physiques (physical vapor deposition - PVD) ou chimiques (chemical vapor deposition - CVD) ou par projection thermique.

▶ **les traitements de conversion** (oxydation anodique, phosphatation...) produisent une réaction chimique entre le bain et le substrat à traiter.

▶ **les traitements de diffusion** qui consistent à faire pénétrer le matériau d'apport dans le substrat à traiter.

▶ **les traitements par transformation structurale** qui requièrent une technique de traitement thermique par fusion et trempe ou mécanique.

▶ **les revêtements non métalliques** de type peinture.

■ Les entreprises

Cette activité concerne environ 150 000 personnes et contribue pour 0,9 % au Produit Intérieur Brut (PIB) de l'Union Européenne.

Les facturations 2013 pour les entreprises de plus de 20 personnes, en traitement des matériaux, représentent 1 959 millions d'euros (400 millions d'euros pour celles de moins de 20), en recul de 12 % sur les deux dernières années.

1 - Sujet de l'étude

Les entreprises de traitement des matériaux sont souvent de taille inférieure à 20 personnes. Toutefois depuis quelques années, on assiste à la fusion d'entreprise ou le rapprochement de sociétés au travers de la constitution de groupes industriels, notamment dans les secteurs d'activité tels que l'aéronautique et l'automobile.

Les entreprises du traitement des matériaux sont encadrées par plusieurs réglementations (environnementales, santé au travail...) tant françaises, qu'euroennes.

Évolutions de la réglementation dans les technologies des surfaces

De 1972 à 2000



De 2000 à 2006



De 2006 à 2015



● Les utilisations des sels de nickel

■ Répartition

Le traitement de surface représente près de 14 % du volume de nickel mis en œuvre quel que soit son usage (production d'alliages tels que l'acier inoxydable, traitement de surface, batteries, catalyseurs...). Environ 12 % de la quantité totale de nickel utilisé dans le traitement de surface est appliqué dans l'UE².

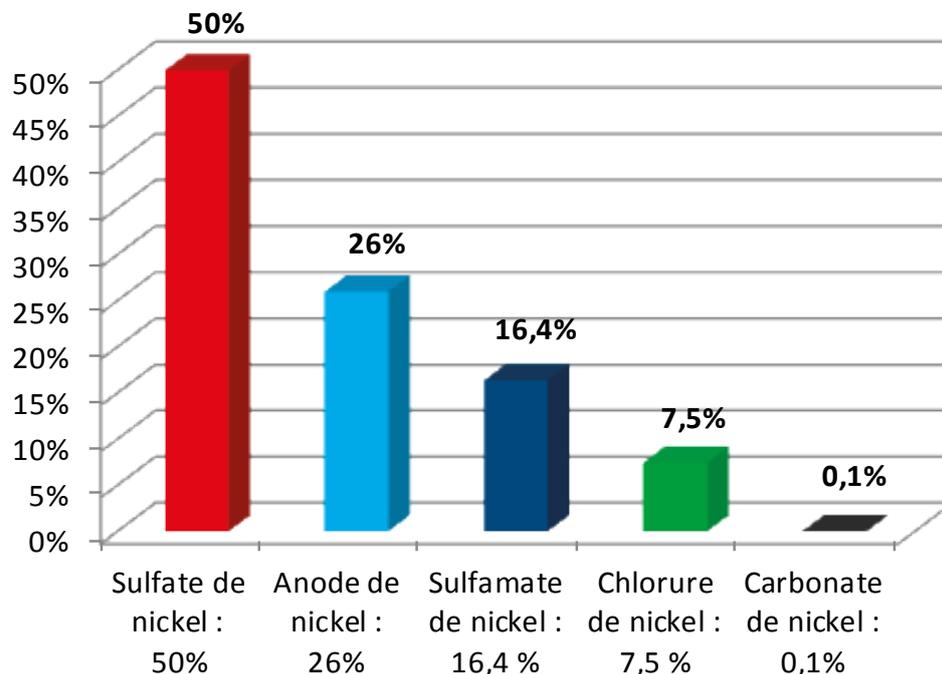
Par rapport aux sels de nickel, le traitement de surface consomme 88,9 % du sulfate de nickel et 71,4 % du chlorure de nickel produits ou importés dans l'Union Européenne³.

Les revêtements de nickel sont utilisés pour traiter des surfaces en acier, alliages de cuivre ou d'autres métaux, plastique, verre ou céramique. Les sels de nickel utilisés dans les formulations ne sont pas des sels complexes, mais chaque sel permet d'obtenir des revêtements différents ; **ils ne sont donc pas interchangeables**.

2 - Nickel Institute (2011) - «Nickel and the future» - NASF Washington Forum Washington DC 12-13th April 2011
<http://www.nipera.org/~Media/Files/Presentations/NickelandtheFutureNASFForum0411.pdf>

3 - EU RAR (2008-2009).

Répartition des matières premières utilisées dans les bains de nickel électrolytique



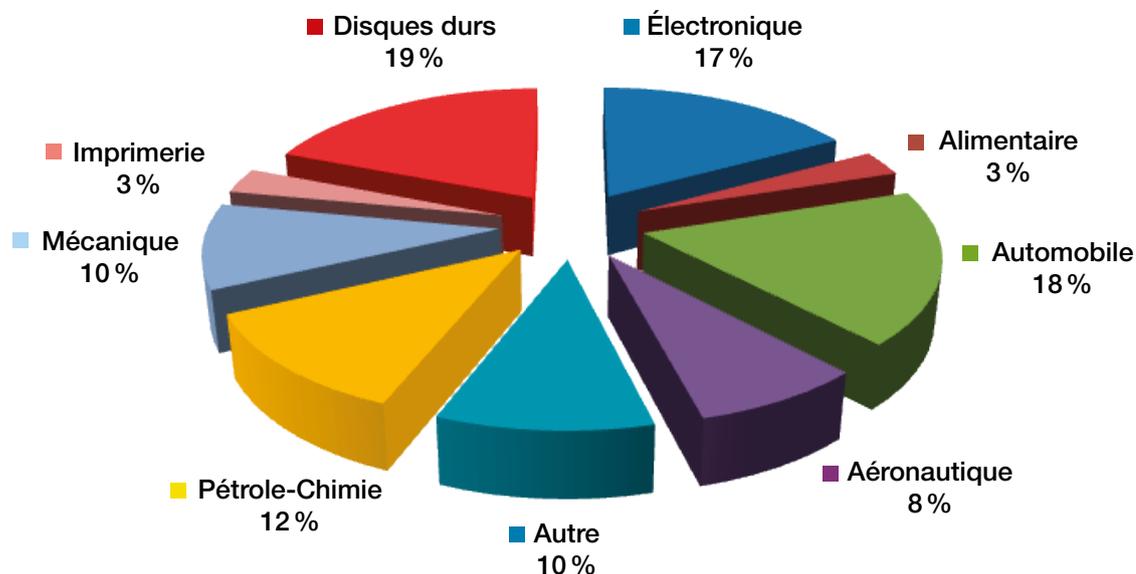
Le nickel possède des qualités particulières, offrant :

- une bonne tenue à la corrosion ; de par sa position dans l'échelle des potentiels, le nickel est cathodique par rapport à l'acier, le zinc et l'aluminium,
- des propriétés de résistance mécanique et de conductivité,
- des propriétés esthétiques.

Il sert également de barrière de diffusion pour prévenir la migration d'autres métaux (comme le cuivre).

Les secteurs industriels utilisateurs de sels de nickel

Les principaux secteurs utilisateurs de sels de nickel dans le traitement de surface sont l'automobile, l'aéronautique, l'électronique, et différents secteurs de l'industrie manufacturière...



■ Les procédés de traitement des matériaux utilisant du nickel

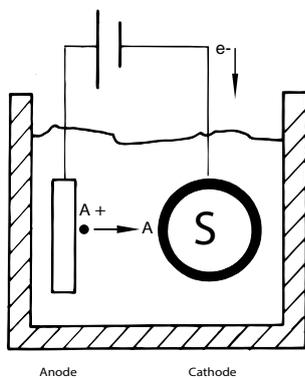
Plusieurs procédés utilisent des sels de nickel. Les bains de nickel électrochimique et nickel chimique sont les plus fréquemment utilisés avec des concentrations en sels de nickel importantes.

Bain de nickel électrolytique

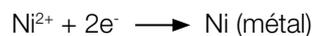
Historiquement, le bain de nickel dit « de Watt » est le type de bain le plus utilisé où la concentration en sulfate de nickel varie de 225 à 410 g/l et celle du chlorure de nickel de 30 à 60 g/l.

Beaucoup de formulations sont dérivées de ce bain. L'ajout d'additif organique permet d'obtenir différents types de revêtements de nickel électrolytiques (mat, brillant nivelant, satiné...). D'autres métaux peuvent être déposés avec le nickel, formant ainsi un co-dépôt.

Néanmoins, le principe du revêtement électrolytique reste toujours le même.



Un courant électrique réduit à la surface du substrat S les ions Ni^{2+} présents dans la solution :



Les dépôts électrolytiques, malgré leurs nombreux avantages, ont l'inconvénient d'être tributaires de la répartition des lignes de courant.

On peut associer les principaux types de bains de nickel électrolytiques, les substances utilisées, et les usages de la façon suivante :

| Type de bain utilisé | Substances concernées | Usage |
|--------------------------|---|--|
| Bain de nickel de Watt | Sulfate de nickel, chlorure de nickel, hydroxycarbonate de nickel | Décoration Protection (revêtements épais) |
| Bain de nickel satin | Sulfate de nickel, chlorure de nickel | Sous-couche améliorant la résistance à la corrosion |
| Bain de nickel sulfamate | Sulfamate de nickel | Rechargement : opération consistant à apporter du métal sur une pièce usée en vue de lui restituer sa cote d'origine |
| Bain de nickel de Wood | Chlorure de nickel | Sous-couche |
| Dépôt d'or/nickel | Sulfate de nickel, hydroxycarbonate de nickel | Décoration |
| Bain de zinc nickel | Sulfate de nickel, Hydroxycarbonate de nickel | Résistance à la corrosion |
| Bain de nickel cobalt | Sulfate de nickel | Résistance à la corrosion |
| Bain de nickel tungstène | Sulfate de nickel | Dureté et résistance à la corrosion |
| Bain de nickel fer | Sulfate de nickel, Chlorure de nickel | Décoration |
| Bain d'étain nickel | Sulfate de nickel | Décoration |

Bain de nickel chimique

Le procédé consiste à immerger la pièce à traiter dans un bain contenant des sels de nickel et un réducteur. Les ions nickel vont se réduire en nickel métal et se déposer sur le substrat. L'agent réducteur est de l'hypophosphite produisant un alliage nickel/phosphore.

Les caractéristiques les plus remarquables de ce type de technologie sont :

- une épaisseur uniforme même sur des pièces de formes très compliquées. L'exemple le plus couramment cité est celui des engrenages ou pièces filetées,
- des propriétés variables selon les traitements thermiques effectués,
- une relative simplicité de mise en œuvre : plus besoin d'anode, ni de source extérieure de courant.

| Type de bain utilisé | Substances concernées | Usage |
|-------------------------|-----------------------|--|
| Bain de nickel chimique | Sulfate de nickel | Décoration et applications techniques pour l'aéronautique, la connectique, le revêtement sur plastique, l'industrie alimentaire, le nucléaire... |

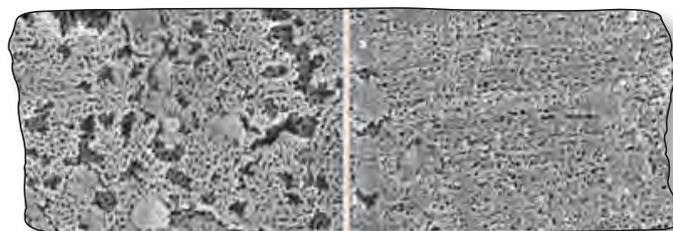
Bain de colmatage

Le colmatage consiste à plonger une pièce préalablement anodisée dans une solution. La solution pénètre ainsi à l'intérieur des pores formés lors de l'anodisation et confère à la pièce des propriétés complémentaires.

Par exemple : la résistance à la corrosion d'une pièce en aluminium colmatée avec une solution à 5 g/l de sels de nickel confère une résistance à la corrosion de 300 heures de brouillard salin contre 100 heures pour une pièce non colmatée.

Cette opération permet d'augmenter la protection contre la corrosion ou de colorer une pièce.

Les photographies suivantes montrent la structure d'une pièce en aluminium avant colmatage et après colmatage.



Aluminium avant colmatage

Aluminium colmaté

| Type de bain utilisé | Substances concernées | Usage |
|----------------------|-----------------------|---|
| Bain de colmatage | Acétate de nickel | Décoration pour la construction et l'aéronautique |

Bain d'électroformage

L'électroformage est une pratique industrielle définie comme étant la fabrication ou la reproduction d'empreintes ou d'électroformes produites par un dépôt électrolytique d'un métal sur un mandrin, qui est ensuite séparé du dépôt (démoulage). Ce procédé reproduit les dimensions et l'état de surface des mandrins avec une définition à l'échelle de l'atome. Il permet ainsi de réaliser des moules pour des pièces allant des pignons de tachymètres jusqu'à des pièces de structures aéronautiques.



Peu de métaux sont électroformés (nickel, cuivre, or...), mais le nickel est de loin le plus utilisé en raison de sa bonne tenue mécanique et de sa résistance à la corrosion et à l'usure.

| Type de bain utilisé | Substances concernées | Usage |
|-----------------------|-----------------------|--|
| Bain d'électroformage | Sulfamate de nickel | Applications techniques, fabrication des moules... |

Bain de phosphatation tri cation

La phosphatation tri cation (fer, nickel, manganèse) est un procédé de conversion chimique qui consiste à transformer la surface de certains métaux (acier, fonte, zinc, aluminium, titane) en phosphate métallique stable et insoluble. Cette couche est ancrée dans le métal lui conférant différentes caractéristiques.

Il s'agit d'un dépôt par immersion servant de couche d'accroche des peintures pour la cataphorèse.

| Type de bain utilisé | Substances concernées | Usage |
|-----------------------|---|---|
| Bain de phosphatation | Dinitrate de nickel, sulfate de nickel, oxyde de nickel | Industrie automobile, généralement avant peinture |

■ Leur mise en œuvre : contraintes et risques

La mise en œuvre des traitements dans un atelier de sous-traitance

Le sous-traitant en traitement des matériaux travaille directement avec les donneurs d'ordres ou avec leurs fournisseurs. Le traitement lui est souvent imposé par cahier des charges avec des homologations pour chaque étape (nature du bain employé pour réaliser le traitement, paramètres de process, éléments de contrôle, emballage...).

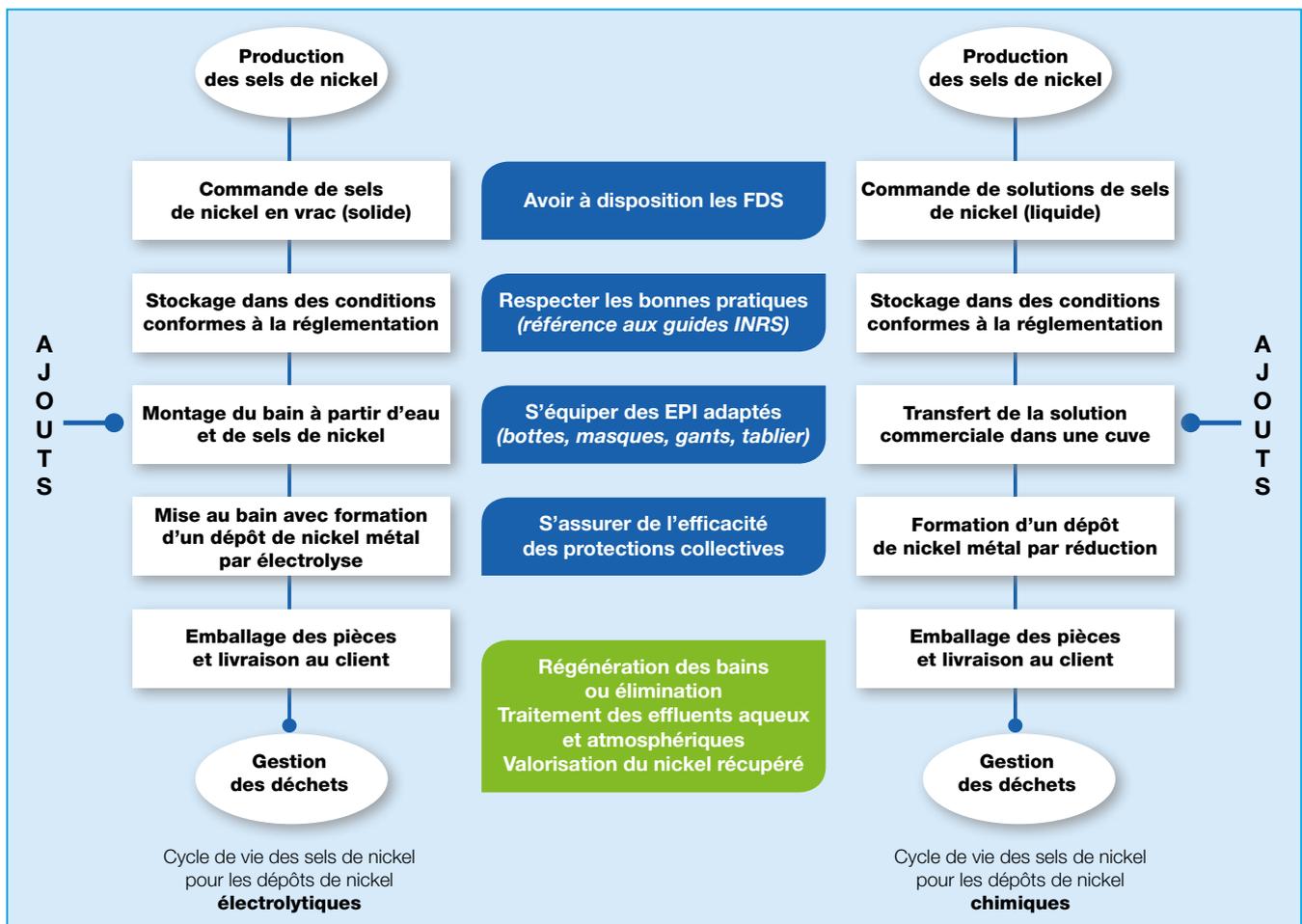
Le sous-traitant n'a pas la liberté de remplacer un bain sans l'accord de son client et sans qu'une nouvelle homologation n'ait été prononcée.

Ce système d'homologation est largement répandu dans l'industrie automobile représentée par le Comité des Constructeurs Français Automobile (CCFA) et plus encore dans l'industrie aéronautique où certains donneurs d'ordres membres du Groupement des Industries Françaises d'Aéronautiques et Spatiales (GIFAS) ont renforcé leurs exigences en demandant une accréditation PRI NADCAP [système d'accréditation aéronautique mondial exigé par les deux plus grands donneurs d'ordre].

Le cycle de vie des sels de nickel dans les chaînes de traitement de surface

La présence du nickel et de ses sels au cours des différents stades du processus de traitement de surface (chimique ou électrolytique) peut se déduire du schéma « cycle de vie du nickel ». Des conseils au regard de la prévention et de la réglementation sont associés à chaque étape.

Conseils en prévention et réglementation environnementale



Après le traitement, le nickel est présent sur les surfaces traitées sous forme de nickel métal. **Les produits finis ne contiennent plus de sels de nickel tels que le sulfate ou le chlorure.**

● La toxicologie du nickel et des sels mis en œuvre

Le nickel est présent sous plusieurs formes dans l'activité de traitement de surface. Il se trouve sous forme « métal » dans les électrodes (billes, galets) et dans la composition de certains alliages travaillés et « ionique » dans les bains de traitement sous forme de sels solubles de chlorure, sulfate, sulfamate ou acétate. Le sulfure de nickel, le tétracarbonyle de nickel ou les oxydes de nickel ne sont pas présents dans ce type d'activité.

■ Données toxicologiques

Le nickel est un métal ubiquitaire, naturellement présent dans notre environnement sous forme de nickel métal et ses oxydes (0,8 - 0,9 % de la croûte terrestre). Ces derniers ayant un caractère basique, ils forment sous l'effet d'une solution acide des ions Ni^{2+} , responsables de l'ensemble de la pathogénie décrite dans la littérature.

■ Voies de pénétration, absorption et élimination

Il existe 3 voies de pénétration :

- Respiratoire : l'absorption et la rétention pulmonaire dépendent des propriétés physico-chimiques (solubilité, granulométrie des particules). Les composés solubles ont un passage sanguin à partir du poumon plus important que les composés insolubles.
- Ingestion : la biodisponibilité du nickel dépend essentiellement des aliments qui l'accompagnent.
- Cutanée : l'absorption percutanée du nickel est négligeable.

Le nickel absorbé est rapidement excrété dans les urines (demi-vie de 28 heures +/- 9). Son dosage dans les urines en fin de poste et fin de semaine de travail est le reflet de l'exposition récente.

■ Toxicité aiguë

Lors d'une intoxication aiguë accidentelle par voie orale, la symptomatologie est essentiellement digestive avec douleurs abdominales, diarrhées, nausées et vomissements, pouvant être associés à des céphalées, vertiges, ou encore une bradycardie.

L'exposition par voie respiratoire produit également une irritation des voies aériennes.

Par voie cutanée, une légère et exceptionnelle irritation peut survenir.

■ Toxicité chronique

Les pathologies sont essentiellement respiratoires et cutanées.

Sur le plan cutané : certains sels de nickel (chlorure et sulfate) sont fortement irritants. Le nickel est également l'allergène le plus courant pour la peau (10 % des cas d'eczémas des mains sont dus au nickel). Ce n'est pas le nickel élémentaire qui est en cause, mais le nickel ionisé qui peut se former en cas de contact prolongé du métal avec de l'eau ou la sueur acide (cas de sensibilisation à partir de bijoux, d'outils et de robinetteries nickelés).

Sur le plan respiratoire : l'exposition répétée aux dérivés inorganiques du nickel produit une irritation des voies respiratoires (rhinite, ulcérations de la cloison nasale, anosmie, sinusite, bronchite chronique). Des cas de rhinites et d'asthmes allergiques ont été rapportés chez des salariés exposés à des aérosols de sels de nickel (gouttelettes, fumées...). Des pneumoconioses ont été citées, mais avec une imputabilité au nickel incertaine du fait de co-expositions à d'autres nuisances.

Ces réactions ont été le plus fréquemment observées dans les activités de nickelage électrolytique. Des atteintes rénales tubulaires ont été rapportées chez des travailleurs exposés au nickel dont la nickelurie était supérieure à 100 µg/l.

■ Effets cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques

Pour le nickel métal, il n'existe pas de données suffisantes pour juger de ces propriétés cancérogènes. Celui-ci est classé Cancérogène catégorie 2B par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC).

Pour les dérivés du nickel, des études épidémiologiques ont mis en évidence un excès de cancers broncho-pulmonaires et des fosses nasales chez les sujets exposés au nickel ou à ses dérivés, sans qu'il soit possible de quantifier l'imputabilité de chacune des formes, solubles ou insolubles, d'autant plus que les expositions sont le plus souvent multiples (chrome hexavalent...).

Néanmoins, l'Union Européenne a classé les dérivés inorganiques du nickel **Cancérogène catégorie 1A par inhalation, Mutagène catégorie 2 et Reprotoxique catégorie 1B** (pouvant nuire à la fertilité ou au fœtus) selon le règlement CLP.

Les dangers des principaux sels de nickel utilisés sont présentés dans l'annexe 1.

Certaines de ces affections sont reconnues au titre de maladies professionnelles dans les travaux de nickelage électrolytique des métaux (tableaux 37 et 37 bis).

Partie 2

Substituer les sels de Nickel

Ce chapitre présente, pour chaque procédé mettant en œuvre des sels de nickel, des voies de substitution, chaque fois que cela est possible, à la date de publication du guide. Elles sont proposées pour aider les entreprises dans cette démarche.

● La démarche de substitution

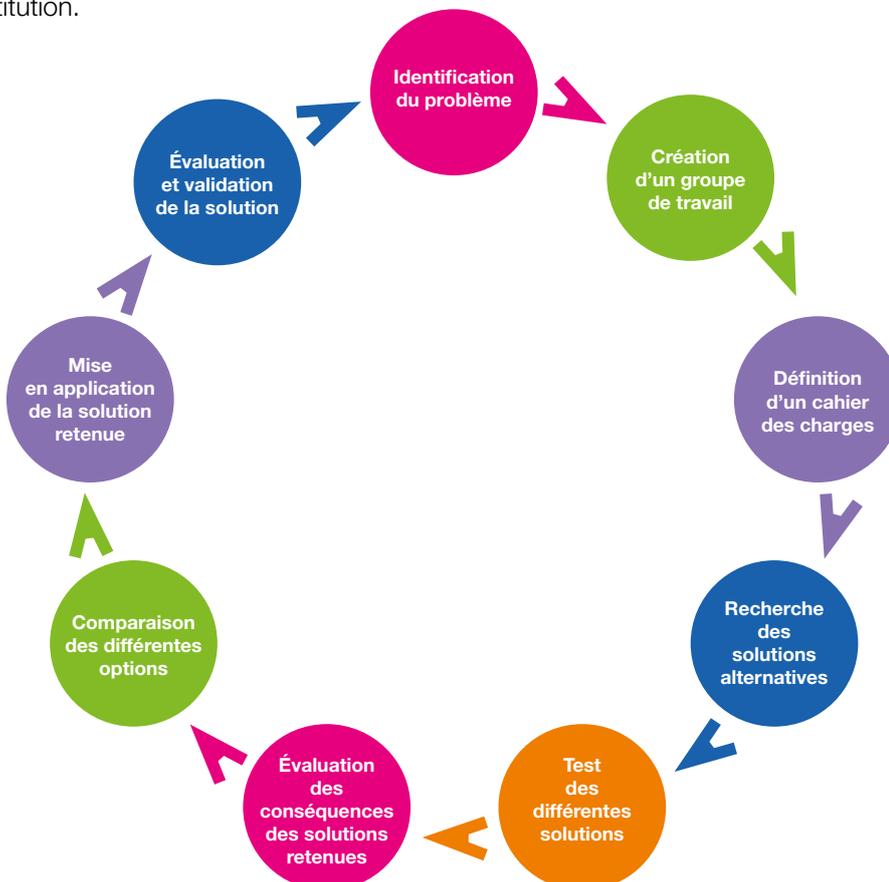
Lorsque l'évaluation des risques a mis en évidence une exposition à un agent cancérigène, cet agent doit obligatoirement être supprimé ou faire l'objet d'une démarche de substitution par un autre produit voire un procédé moins dangereux.

Cette démarche de substitution résulte d'une réflexion spécifique à chaque entreprise. Le chef d'entreprise doit pour cela dégager des moyens financiers, humains et techniques. Les retours d'expériences d'autres entreprises ou secteurs d'activité ayant des cas similaires à gérer peuvent alimenter cette réflexion ainsi que le questionnement des organisations professionnelles. Il convient également d'impliquer dans cette démarche, les donneurs d'ordre, les décideurs et le fournisseur de produit.

Après une analyse complète de la situation initiale, plusieurs paramètres doivent guider le choix de la solution de substitution :

- dangerosité du nouveau produit ou procédé,
- efficacité de la solution de substitution,
- adéquation avec les équipements en place, les locaux et les cahiers des charges des clients,
- impact et contraintes de la solution sur la protection du personnel et de l'environnement,
- coût de la solution de substitution...

L'employeur doit pouvoir justifier des démarches fructueuses ou infructueuses qu'il a entreprises en vue de leur substitution.



Étapes d'une démarche de substitution d'un produit chimique ou d'un procédé dangereux

● Les pistes de substitution des sels de nickel

Bien souvent, la recherche de substitut s'effectue en fonction du domaine d'activité.

■ Dans l'automobile

Les bains de zinc-nickel

Ces bains sont les plus utilisés pour une protection contre la corrosion. De nombreuses alternatives au revêtement de zinc-nickel ont été identifiées : des traitements électrolytiques avec des bains de zinc ou zinc-étain, des revêtements non électrolytiques à base de zinc (zinc lamellaire) ou des traitements de diffusion du zinc (shérardisation). Néanmoins, chacune présente des inconvénients :

- zinc et zinc/étain : aujourd'hui, aucune de ces potentielles alternatives ne peut être considérée appropriée, car leur performance technique par rapport à la résistance à la corrosion ou à l'adhérence aux surfaces n'est pas aussi performante que celle du zinc-nickel. Pour certains procédés, comme le zinc-étain, un surcoût de production serait conséquent.
- Les revêtements de type lamellaire sont des revêtements de faible épaisseur composés de lamelles de zinc dans une dispersion base aqueuse. Ils s'appliquent au trempé, par centrifugation, ou au pistolet... et doivent faire l'objet d'une cuisson. Ils sont surtout utilisés pour le traitement des pièces de fixation dans le secteur automobile mais peuvent également concerner d'autres secteurs industriels tels que l'énergie, la construction, l'ameublement. Néanmoins, cette substitution n'est possible que pour des pièces ne demandant pas de tolérance particulière.

Les bains de nickel

Le nickel électrolytique est utilisé en sous-couche avant traitement ou à des fins décoratives. Des traitements sous vide par voie sèche type PVD ou CVD pourraient être utilisés mais ils ne sont pas compatibles avec des flux de production.

Le nickel chimique peut être employé pour ses propriétés de résistance à l'usure ou comme sous couche pour le traitement des plastiques. Les alternatives potentielles à ce jour sont des traitements thermochimiques de diffusion (nitrocarburation ou shérardisation). Ces traitements présentent néanmoins des inconvénients tels qu'une moins bonne résistance à la corrosion, une utilisation impossible sur des surfaces en aluminium (de plus en plus fréquent dans l'automobile) et des difficultés sur les pièces de grande taille dues à la dimension restreinte des fours de traitement. De plus, quelques-uns de ces procédés nécessitent l'utilisation d'ammoniac gazeux à haute température, pouvant entraîner de nouveaux risques.

À ce jour, il n'existe pas d'alternatives universelles à la substitution du nickel électrolytique ou chimique. Par contre, la phosphatation aux sels de nickel a été remplacée par celle au zinc ou par des couches de conversion à base de silane ou de zirconium.

■ Dans l'aéronautique

Les traitements de nickel chimique les plus utilisés sont les bains de nickel-bore et de nickel-phosphore.

Dans l'industrie aéronautique et aérospatiale, la substitution est plus difficile que dans d'autres secteurs car les conditions techniques à remplir sont très strictes et des nombreux tests à long terme sont nécessaires pour l'approbation de nouveaux traitements.

Les potentielles alternatives identifiées ne contenant pas de sels de nickel (notamment la projection thermique) ont des limitations techniques et des coûts plus élevés. Ces procédés pourraient, dans certains cas, être substitués par des traitements thermochimiques mais les difficultés de gestion du risque mis en avant au paragraphe précédent sont similaires.

Dans l'aéronautique ainsi que dans l'automobile, il faut noter que les revêtements de nickel-zinc sont proposés dans de nombreux cas en remplacement des revêtements de chrome ou de cadmium, qui sont objet de mesures spécifiques au niveau EU (Réglementation REACH).

■ Dans l'électronique

Le nickel est utilisé comme couche barrière pour éviter la diffusion d'autres métaux tels que l'étain, l'or, en particulier sur des alliages cuivreux. Il sert aussi de revêtement fonctionnel contre la corrosion et l'usure pour les puces des cartes de crédit. Ce secteur utilise à la fois du nickel électrolytique (pur ou allié à l'or, au zinc ou au palladium) et du nickel chimique.

Pour le nickel électrolytique, différentes solutions telles que le bronze blanc ou des dépôts d'argent ont été testées sans être retenues pour la substitution industrielle (étude technico économique défavorable).

Pour le nickel chimique, différentes alternatives ont été étudiées, mais aucune n'apporte aujourd'hui les caractéristiques demandées à ces dépôts : il s'agit du palladium ou du cuivre chimique, et des dépôts chimiques ou physiques sous vide.

La substitution dans ce secteur d'activité pourrait être possible, dans certains cas. Cependant, ces alternatives entraînent une augmentation des coûts et ne peuvent pas remplir certaines fonctionnalités critiques telles que la prévention de la migration du cuivre ou la formation des « whiskers »⁴. Aujourd'hui, aucune alternative économiquement réaliste n'est disponible.

Compte tenu des caractéristiques techniques demandées aux équipements électroniques dans des secteurs comme le transport, l'énergie et la défense, toute alternative devrait subir des tests de qualification sévères avant d'être mise en place.

■ Dans la décoration, l'orfèvrerie

Le nickel est largement employé comme traitement décoratif sur des surfaces en métal ou en plastique. Il est souvent utilisé comme sous-couche pour d'autres revêtements tels que le chrome brillant.

Le bronze blanc (white bronze) est une alternative pour certains usages, et est déjà utilisé comme tel pour des produits destinés à être en contact direct avec la peau (comme dans la bijouterie). Ce traitement implique néanmoins l'utilisation de cyanure et un coût plus élevé. Le bronze blanc présente une plus faible résistance à la corrosion et à l'usure, ce qui est rédhibitoire dans le secteur sanitaire.

Le bronze jaune ou le palladium sont également étudiés mais ont des coûts incompatibles avec une industrialisation à grande échelle.

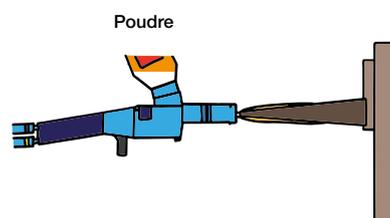
Les sels de nickel sont également utilisés dans les alliages d'or pour augmenter la dureté, réduire l'usure abrasive, améliorer la brillance et modifier la teinte. Il existe des dépôts d'or sans nickel tels que l'or-étain, l'or-cuivre-argent, l'or-palladium, l'or-cobalt ou l'or-indium mais ces dépôts présentent des différences de teintes par rapport à ceux obtenus avec le nickel seul.

Le nickel chimique est également un précurseur dans le traitement des plastiques. À ce jour, aucun procédé ne peut le remplacer.

■ Dans l'imprimerie, la mécanique générale

Des revêtements par projection thermique ont été étudiés, comme solution de substitution dans certains cas.

La projection thermique consiste à projeter un matériau porté à haute température, sous une forme pâteuse, sur un substrat préalablement préparé, afin d'y déposer une ou plusieurs couches.



Projection de poudre à la flamme - Source : www.wear-management.ch

Cette technique permet d'utiliser directement le nickel sous forme métallique évitant l'emploi des sels de nickel. Une attention particulière sera apportée vis-à-vis de la toxicité de ces aérosols qui, à ce jour, n'a pas été étudiée.

4 - Filaments formés à partir de certains matériaux métalliques (étain, zinc, cadmium, indium, antimoine) qui peuvent avoir des impacts sur la performance des systèmes électroniques.

● Des solutions alternatives existent

Le tableau suivant présente la maturité des solutions alternatives à l'échelle industrielle

| Secteur industriel | Type de bain | Possibilité de substitution | Commentaires |
|--|------------------------------|--|--|
| Automobile | zinc – nickel électrolytique | zinc et zinc-étain | Faible résistance à la corrosion, perte d'adhérence, coût élevé |
| | | zinc lamellaire | Possible pour les pièces non tolérancées |
| | | Traitement de diffusion | Faible résistance à la corrosion |
| Automobile | Phosphatation tri cation | Phosphatation au zinc ou couches de conversion | Fonctionne à l'échelle industrielle |
| Automobile | nickel chimique | Pas de substitut sur plastique | |
| Automobile | nickel électrolytique | Pas d'alternatives économiques acceptables | |
| Aéronautique | nickel chimique | Pas d'alternatives identifiées | |
| Aéronautique | zinc – nickel électrolytique | | Le nickel allié est utilisé depuis peu en substitution du chrome et du cadmium |
| Électronique | nickel électrolytique | Bronze blanc, argent | |
| Électronique | nickel chimique | Pas d'alternatives identifiées | |
| Décoration | nickel électrolytique | Bronze blanc, bronze jaune, palladium | Coût élevé |
| Décoration | nickel - or électrolytique | Utilisation d'autres éléments d'alliages tels que cobalt, palladium, argent... | Problème de teinte |
| Décoration | nickel chimique | Pas de substitut sur plastiques par exemple | |
| Autres secteurs (imprimerie, mécanique...) | nickel | Projection thermique | |

En conclusion, la substitution des sels de nickel dans les technologies de traitements des surfaces est difficilement réalisable en l'état actuel des travaux de recherche et développement, du fait des caractéristiques techniques des dépôts de nickel et de la diversité de leurs utilisations.

Toutefois, compte tenu de la toxicité de ces sels et de la réglementation, la substitution des sels de nickel est jugée prioritaire par la profession. Nombreux centres de recherches ou de centres techniques travaillent sur ce sujet et il est essentiel de garder un œil attentif sur les conclusions de ces travaux qui pourraient faire rapidement évoluer la profession.

Cette substitution ne pourra pas se faire par une alternative unique : il faudra peut-être envisager un changement du matériau de base ou une modification du cahier des charges pour la rendre possible à moyen terme pour certains usages.

Partie 3

À défaut de substitution, réduire et maîtriser l'exposition

Le chef d'entreprise a l'obligation de prendre les mesures nécessaires pour protéger la santé de ses salariés. Lorsque la substitution n'est techniquement pas possible, l'employeur doit, dans l'attente, mettre en place des mesures de prévention pour réduire le risque au plus bas niveau possible (mesures organisationnelles ainsi que des mesures de prévention collective et individuelle), former et informer les salariés. Il doit également régulièrement vérifier l'efficacité des mesures de prévention mises en place. Tous ces éléments doivent être formalisés.

Pour cela, des outils sont disponibles et sont illustrés au moyen de résultats issus d'une étude menée auprès d'entreprises de traitement de surface mettant en œuvre du nickel et ses sels.

● Présentation de l'étude pluridisciplinaire

L'objectif de l'étude est de mesurer l'exposition au nickel des salariés des entreprises de traitement de surface, afin de déterminer les mesures de prévention justifiées permettant de protéger leur santé. Cette étude, réalisée dans treize établissements par les agents de prévention des risques professionnels de la CRAMIF en collaboration avec les médecins du travail de chaque établissement, met en œuvre :

- des prélèvements et analyses d'air, pour caractériser l'air inhalé par les salariés ou la pollution de l'air en différents points de l'atelier,
- des prélèvements surfaciques et analyses des poussières afin de juger de la pollution en surface des locaux (tables de réfectoire, poignées de portes...) et des mains des salariés,
- des prélèvements et analyses d'urine afin de connaître l'imprégnation des salariés,
- des mesures de vitesse d'air afin de qualifier les ventilations générales et localisées fonctionnant dans les ateliers.

■ Stratégie d'intervention

Choix des entreprises

Les établissements ont été sélectionnés par les agents du service prévention ou proposés par l'UITIS en s'appuyant sur différents critères : secteurs d'activité-donneurs d'ordre, procédés mis en œuvre, taille... pour avoir la vision la plus large possible.

Au final, douze établissements sont des sous-traitants, 50 % d'entre eux emploient moins de 20 salariés et les principales activités y sont représentées. Cette sélection reflète la situation francilienne pour cette activité de traitement de surface.

| Société | Activité | Procédé majoritaire | Type de pièces | Caractéristique des bains contenant du Ni | | | | |
|---------|----------------------------|---|----------------------|---|----------------|------|-----------|-------|
| | | | | Chimique | Électrolytique | | | |
| | | | | | Watt | Wood | Sulfamate | Autre |
| A | Aéronautique | Chimique essentiellement | Tous types de pièces | X | X | | X | X |
| B | Aéronautique | Électrolytique | Tous types de pièces | X | X | X | X | X |
| C | Mécanique, serrurerie | Électrolytique | Tous types de pièces | | X | | | |
| D | Aéronautique | Électrolytique | Tous types de pièces | | | X | X | |
| E | Maroquinerie | Électrolytique avec des bains spécifiques | Petites pièces | | X | X | X | X |
| H | Aéronautique | Chimique essentiellement | Petites pièces | X | | X | | |
| I | Aéronautique et mécanique | Chimique essentiellement | Petites pièces | X | | X | | |
| J | Automobile (85%) | Électrolytique (Zn-Ni) | Tous types de pièces | | | | X | |
| K | Aéronautique et décoration | Électrolytique essentiellement | Tous types de pièces | X | | X | X | X |
| L | Aéronautique et joaillerie | Électrolytique avec des bains spécifiques | Petites pièces | | X | X | X | X |
| M | Aéronautique et imprimerie | Électrolytique | Grosses pièces | | X | X | | |
| N | Automobile | Électrolytique (Zn-Ni) | Tous types de pièces | | | | X | |
| G | Électronique | Électrolytique | Ruban - continu | | | | | X |

Méthode

L'exposition au nickel a été caractérisée pour :

- les salariés à leur poste de travail dans l'atelier,
- le personnel administratif,
- les surfaces polluées, notamment dans les locaux sociaux.

En raison de la prédominance des procédés de nickel chimique et nickel électrolytique et de leurs fortes concentrations en sels de nickel mis en œuvre, seuls ces bains font l'objet de l'étude.

Ventilation

- Contrôle de l'efficacité des dispositifs de captage sur chaque cuve contenant du nickel.

En première approche, un test au fumigène permet de visualiser les flux d'air. Il est complété par des mesures de vitesse d'air dans les gaines ou au niveau des fentes d'aspiration des dispositifs d'aspirations localisés des baignoires afin de déterminer les débits d'extraction mis en œuvre.

- Évaluation de la ventilation générale des ateliers.
- Vérification de la présence ou non d'une introduction mécanique d'air neuf de compensation de l'air extrait.

Prélèvements atmosphériques

Deux types de prélèvements sont réalisés : individuels et en ambiance.

Pour les prélèvements individuels, le dispositif est fixé sur le salarié, et l'air prélevé à proximité des voies respiratoires. Ces prélèvements sont effectués sur les salariés travaillant au niveau des baignoires de nickel. Ils renseignent précisément sur leur exposition.

En ambiance, les dispositifs de prélèvements sont disposés en différents points de l'atelier, à proximité des baignoires contenant des sels de nickel.

Ces prélèvements sont effectués sur une durée minimale d'un demi-poste de travail.

Prélèvements surfaciques

Les prélèvements surfaciques sont réalisés à l'aide de lingettes (nettoyantes et désinfectantes), sur des surfaces bien définies. Ces frottis permettent après analyse, de localiser les surfaces contaminées et de situer les niveaux de contamination.

Prélèvements urinaires

Le dosage du nickel urinaire ou nickelurie est un indicateur biologique de l'exposition au nickel. Cette biométrie permet de donner des indications sur le taux de nickel absorbé par les salariés, en prenant en compte l'ensemble des voies de pénétration dans l'organisme.

Des prélèvements urinaires sont réalisés pour le personnel en atelier et pour un échantillon de personnel administratif.

Le prélèvement devant être fait en fin de poste et en fin de semaine, ils sont effectués le jeudi après leur journée de travail. Ils sont réalisés au mieux après une douche et au minimum après lavage des mains pour limiter le risque de contamination du prélèvement.

Analyse du nickel

Les dosages du nickel (solubles, insolubles, total) s'effectuent selon des modes opératoires décrits en annexe 2.

Questionnaire de poste

Un questionnaire sur les tâches et l'hygiène collective et individuelle, est complété par chaque salarié concerné par les prélèvements. De même, un questionnaire médical est complété par le médecin du travail de l'entreprise, le jour des prélèvements ou au moment de la restitution individuelle des résultats de nickelurie.

■ Les valeurs de référence

Prélèvements atmosphériques

La VLEP (valeur limite de moyenne d'exposition sur 8 h) des composés solubles du nickel exprimée en nickel soluble est fixée à 100 µg/m³ d'air (INRS - ED 984).

Au niveau européen, l'établissement d'une valeur limite est en cours de discussion. Une recommandation du Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL) propose une diminution de la valeur limite d'exposition des sels de nickel dans les fractions inhalables à 10 µg/m³ d'air, exprimée en nickel total⁵.

Prélèvements surfaciques

Ne disposant pas de valeur limite pour le nickel déposé, on se réfère à la valeur de 2 µg retrouvée par le laboratoire de Toxicologie Industrielle de la CRAMIF sur des mains de personnes n'ayant pas été exposées professionnellement au nickel, ainsi qu'à la valeur de 50 µg/m² pour des surfaces exemptes de pollution.

Prélèvements urinaires

Pour la population générale, les concentrations urinaires de nickel sont inférieures à 3 µg/l (4 µg/g de créatinine).

En milieu professionnel, les données publiées⁶ indiquent que l'exposition aux composés solubles du nickel à des concentrations de 100 µg/m³, se traduit par une concentration urinaire en nickel de 70 µg/l.

- Au Royaume Uni, une valeur d'orientation a été estimée statistiquement à partir de données de la base HSL pour les salariés travaillant dans le traitement de surface à 15 µg/l. Cette valeur n'est pas basée sur des effets sur la santé.
- Pour une exposition aux sels solubles de nickel, la valeur finlandaise de nickel urinaire est de 3 µg/l, fin de poste-fin de semaine et la valeur d'action en milieu de travail de 11,8 µg/l.

En conclusion et bien qu'il n'existe pas de valeur de référence française, il est recommandé que l'exposition soit aussi faible que possible pour ces produits cancérogènes et que la concentration urinaire de nickel chez les salariés exposés ne se différencie pas de celle mesurable en population générale, à savoir inférieure à 3 µg/l (4 µg/g de créatinine).

Tableau récapitulatif des données de référence

| Technique d'évaluation | Référence | Remarque |
|----------------------------|--|---|
| Contrôle de la ventilation | Les principes de ventilation ainsi que les données de référence sont définis dans le guide INRS - ED 651 | |
| Prélèvement atmosphérique | VME (Ni soluble) : 100 µg/m ³ | Valeur indicative |
| Prélèvement surfacique | 2 µg (Ni soluble) sur les mains 50 µg/m ² (Ni soluble) sur les surfaces | Valeurs de référence du laboratoire de toxicologie industrielle de la CRAMIF (2013) |
| Prélèvement urinaire | 3 µg/l (Ni total) | Valeur Finlandaise (Biotox) |

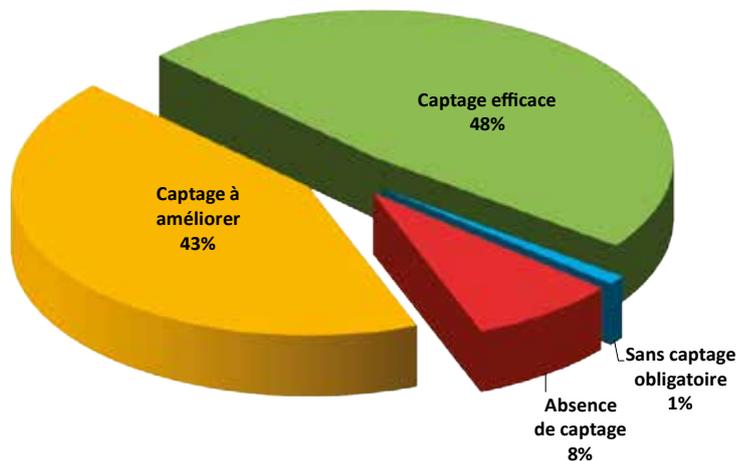
5 - Safe use of nickel at the workplace. Nickel Institute / NiPERA, 2008-3rd edition

6 - Source : Base de données BIOTOX

■ Les résultats

Ventilation

Représentation graphique de l'efficacité de captage des baignoires (exprimé en % de la surface totale des baignoires de nickel étudiées).



Sur l'ensemble des établissements étudiés, **des captages localisés** au niveau des baignoires contenant des sels de nickel **sont inexistantes ou insuffisantes dans plus de 50 % des cas**.

En complément de l'efficacité de captage, d'autres points ont été observés lors de cette étude :

- dans la majorité des cas, le dossier d'installation de la ventilation n'est pas disponible,
- des défauts d'entretien ont été détectés lors de plusieurs interventions (fuite, colmatage), ceci est préjudiciable à l'efficacité de captage.

Dans plus de 90 % des cas, la compensation d'air mécanique est absente ou insuffisante, ce qui diminue l'efficacité de la ventilation générale et perturbe le captage des baignoires.

Prélèvements atmosphériques

115 mesures réalisées : 60 prélèvements individuels et 55 en ambiance

| Type de prélèvement | Tâches | Nombre de mesures | Nickel total en µg/m ³ | | |
|---------------------|---------------------------|-------------------|-----------------------------------|---------|---------|
| | | | Maximum | Moyenne | Médiane |
| Ambiance | | 55 | 69,0 | 4,5 | 0,50 |
| Individuels | Attache | 14 | 7,0 | 2,1 | 1,2 |
| | Mise au bain | 34 | 110,0 | 8,1 | 2,0 |
| | Emballage, contrôle final | 5 | 11,0 | 3,6 | 2,0 |
| | Divers* | 7 | 3,0 | 1,3 | 0,5 |

* Chef d'atelier, responsable maintenance, laborantin.

Globalement, **le niveau d'exposition aux sels de nickel est modéré**. Les salariés réalisant des tâches d'emballage-contrôle final sont plus exposés au nickel insoluble tandis que l'activité de mise au bain expose aux sels de nickel solubles tout en restant inférieur à la VME actuelle (100 µg/m³). Au niveau individuel, 10 % des résultats sont supérieurs à la valeur recommandée par le SCOEL.

Plusieurs points sont à noter :

- Les concentrations les plus élevées sont en corrélation avec des défauts de ventilation.
- Des pratiques de travail, telles que l'utilisation de la soufflette ou du jet d'eau induisent des expositions plus importantes.
- Le brassage des pièces ou le polissage favorise la génération de poussières, impliquant des valeurs supérieures en nickel total.

Prélèvements surfaciques

222 mesures réalisées : 86 sur les mains et 136 sur les surfaces

Synthèse des résultats des prélèvements surfaciques sur les mains avant lavage :

| Poste | Nombre de mesures | Nickel soluble sur les mains avant lavage, en µg | | |
|---------------------------|-------------------|--|---------|---------|
| | | Maximum | Moyenne | Médiane |
| Attache | 16 | 720 | 113 | 42 |
| Mise au bain | 41 | 3 900 | 290 | 87 |
| Emballage, contrôle final | 6 | 5 200 | 315 | 50 |
| Divers | 18 | 890 | 94 | 23 |
| Administratif | 5 | 9 | 4 | 3 |

Synthèse des résultats de nickel obtenus sur des surfaces de matériels :

| Surface | Nombre de mesures | Nickel-soluble surfacique en µg/m ² | | |
|--------------------------------|-------------------|--|---------|---------|
| | | Maximum | Moyenne | Médiane |
| Réfectoire | 40 | 750 | 155 | 69 |
| Vestiaires/armoires | 24 | 8 900 | 652 | 220 |
| Bureaux attenants aux ateliers | 29 | 84 000 | 8 100 | 1 400 |
| Poste de travail en atelier | 16 | 157 000 | 15 450 | 2 500 |
| Outils | 10 | 216 000 | 35 420 | 15 000 |

La réalisation de prélèvements surfaciques sur les mains des salariés et sur les surfaces, met en évidence que :

- **la contamination des mains avant lavage est élevée**, notamment pour les tâches de mise au bain et d'emballage-contrôle final, et ce malgré le port de gants,
- des **surfaces** qui devraient être exemptes de pollution sont parfois **fortement contaminées** (table de réfectoire, poignées de portes, vestiaires...).

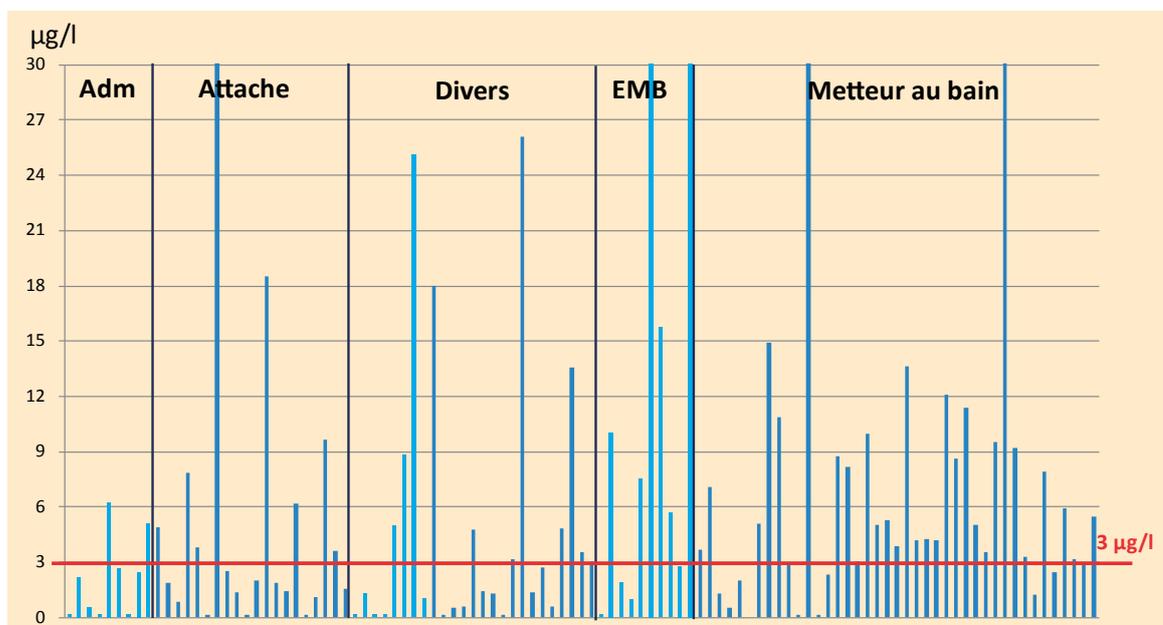
Ceci implique la mise en place de mesures pour réduire le risque d'exposition par voie d'ingestion.

Prélèvements urinaires

105 nickeluries réalisées

L'utilisation de la biométrie, qui reflète l'ensemble des voies de pénétration, permet de mettre en évidence la contamination des salariés par le nickel.

Le schéma représente l'ensemble des résultats, triés selon les tâches des salariés.



Synthèse des résultats des prélèvements urinaires :

| Poste | Nombre de mesures | Moyenne (µg/l) | Nickeluries > 3 µg/l en % |
|---------------------------|-------------------|----------------|---------------------------|
| Attache | 16 | 5,3 | 37,5 |
| Mise au bain | 41 | 8,0 | 74,3 |
| Emballage, contrôle final | 6 | 14,4 | 60,0 |
| Divers | 18 | 5,1 | 44,0 |
| Administratif | 5 | 2,7 | 30,7 |

NB : Des facteurs tels que le tabac, le port de prothèses... peuvent interférer les résultats.

54% des personnes travaillant dans l'activité de traitement de surface **présentent des nickeluries supérieures à celles de la population générale**, avec des valeurs plus importantes pour les activités de mise aux bains et de contrôle final-emballage.

■ Conclusion

Des résultats élevés de nickeluries constatés pour un nombre important de salariés mettent en évidence leur imprégnation par des composés à base de nickel. Cette imprégnation par des substances dangereuses susceptibles de provoquer des maladies professionnelles graves **justifie la mise en œuvre d'une démarche de prévention**.

L'existence des voies de contamination possibles (respiratoire, ingestion et cutanée) impose de mettre en place des mesures autour de la ventilation pour assurer une exposition la plus faible possible complétées par des mesures d'hygiène et d'organisation pour réduire le risque d'exposition par ingestion.

Une démarche doit être mise en œuvre en respectant les **principes généraux de prévention**.

● Démarche de prévention

Lorsque toutes les démarches visant la substitution n'ont pu aboutir, un ensemble d'actions doit permettre de réduire autant que possible le risque. Les mesures mises en œuvre peuvent être d'ordre technique ou organisationnel en donnant toujours la priorité aux mesures de protection collective sur les mesures individuelles.

Toutes ces actions doivent être accompagnées d'une formation et d'une sensibilisation du personnel exposé à des substances CMR. L'efficacité de toutes ces mesures doit être vérifiée régulièrement.

■ Mettre en œuvre ou maintenir les protections collectives

Lorsque le nickel n'a pas encore pu être substitué, et que le travail en vase clos est impossible, le captage localisé des cuves de traitement de surface et la ventilation générale restent la priorité pour réduire les risques d'exposition.

Cette ventilation doit être conçue ou modifiée en se référant au guide pratique de ventilation spécifique aux cuves de traitement de surface (INRS ED 651).

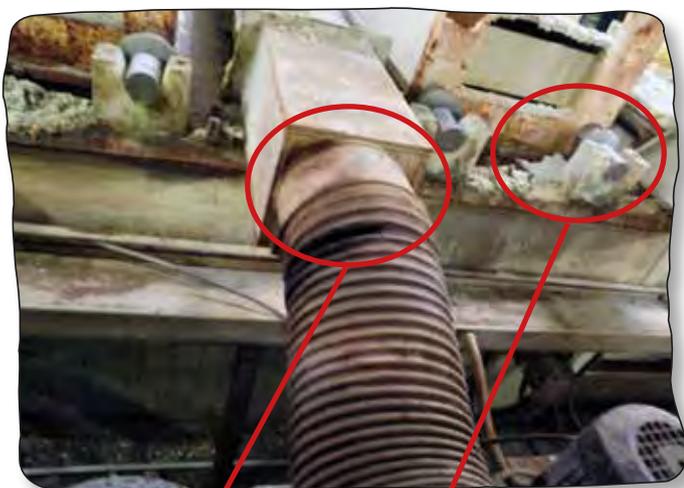
Un cahier des charges doit être rédigé et une réception technique de l'installation doit être effectuée afin de s'assurer que les valeurs de références aérauliques sont respectées.

Il est nécessaire réglementairement d'établir et de tenir à jour un dossier d'installation d'aération et d'assainissement des locaux de travail. Ce dossier comprend une notice d'instruction (descriptif des installations et le dossier des valeurs de référence) et les consignes d'utilisation (dispositions prises pour la ventilation, mesures à prendre en cas de panne et le dossier de maintenance).

L'installateur doit fournir les éléments nécessaires à la constitution du dossier d'installation [ED 6008].

Cette ventilation doit être maintenue en état pour s'assurer de son efficacité.

Dans cette situation, la concentration mesurée au niveau des voies respiratoires du salarié est 5 fois plus élevée que celle mesurée pour l'ensemble des salariés de l'atelier de traitement de surface.



Fuite

Colmatage



**Bain actif en dehors
du dispositif de captage**

■ Prendre des mesures organisationnelles

Des mesures ayant pour objet de limiter les expositions soit en agissant sur les lieux de travail, soit sur les procédures de travail peuvent être mises en œuvre pour réduire l'exposition.

Concevoir des locaux :

En prévoyant des locaux spécifiques pour certains postes de travail tels que l'épargne, l'accroche ou le contrôle des pièces, séparés des locaux de traitement de surface. Cette mesure limite le nombre de salariés exposés aux sels de nickel. Cela permet aussi de mieux maîtriser l'aéraulique dans les ateliers.

Pour les fonctions d'attache ou de contrôle final-emballage, l'exposition des salariés dont les postes de travail se situent près des baigns de traitement de surface est une fois et demie plus importante que pour ceux qui se trouvent hors des ateliers.

En limitant l'accès aux baigns de traitement aux seuls salariés nécessaires au process pour réduire le nombre de personnes exposées.



Adapter des procédures de travail :



En optant pour une automatisation des chaînes pour limiter les opérations exposantes et le temps d'exposition des salariés.

En optimisant la concentration des baigns en nickel de façon à utiliser la plus faible concentration techniquement possible. Privilégier les solutions prêtes à l'emploi pour limiter les manipulations de produits.

En limitant les surfaces d'évaporation :

Le débit d'air à mettre en œuvre par un captage localisé et la probabilité d'inhalation d'aérosol sont proportionnels à la surface ouverte des baigns. Il faut adapter la taille des baigns à la taille des pièces de façon à limiter la surface d'évaporation de ceux-ci.



La mise en place de billes limite la surface d'évaporation

En limitant les risques de projections :

Après s'être assuré de l'égouttage des pièces :

- Éviter le séchage à la soufflette, préférer le séchage en étuve. Dans l'attente de son installation, utiliser la soufflette dans une zone délimitée prévue à cet effet (type cabine ouverte avec ventilation horizontale) et une soufflette basse pression munie d'un silencieux (remarque : le niveau sonore est très élevé lors de l'usage de la soufflette à air comprimé).



- Éviter le rinçage des pièces au jet d'eau au-dessus de la cuve de nickelage. Cette pratique génère des aérosols et des éclaboussures. Privilégier le rinçage en bain.

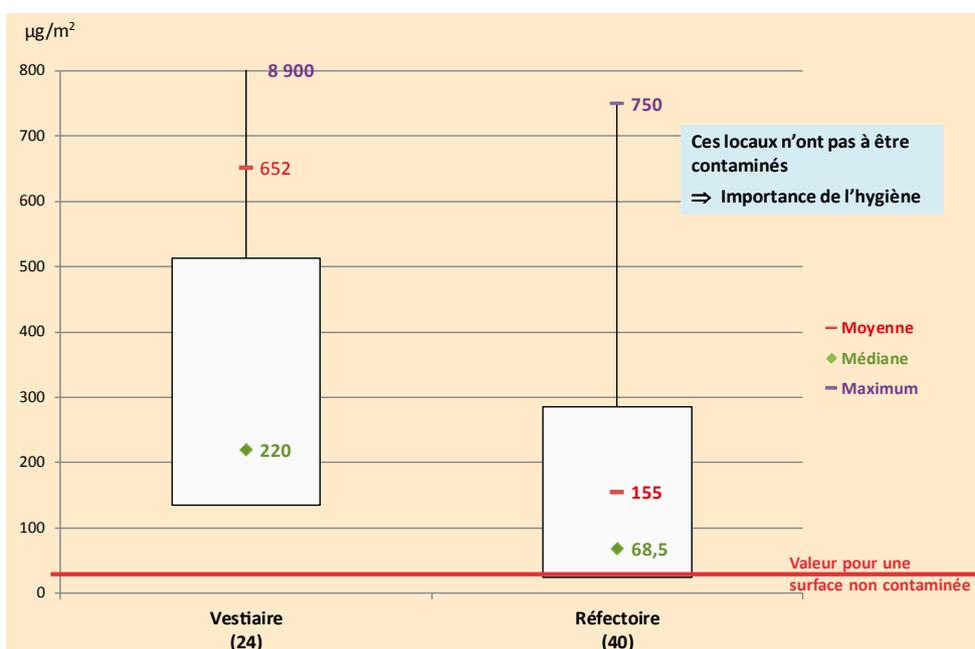
Réduire l'exportation de la pollution :

En mettant à disposition des moyens adaptés :

Des locaux et du mobilier faciles d'entretien. Les sols réalisés en surface lisse et le mobilier (dans les locaux sociaux) doivent être facilement lessivables : par exemple, proscrire les sièges en tissus, les tables en bois ou équivalents qui sont très difficiles à décontaminer.

Deux locaux vestiaires, le premier étant réservé aux vêtements de ville et le second au rangement des vêtements de travail. Des douches assurent la communication entre les deux vestiaires. Pourvoir ceux-ci d'une extraction efficace et maintenir l'ensemble des portes fermées pour éviter toute migration de polluant d'un local vers l'autre.

Des sanitaires équipés de brosses à ongles, de savon liquide en distributeur fermé, commande au coude de préférence, et d'essuie-mains jetables. Installer des robinets à commande au pied ou à infrarouge ou à cellule photoélectrique pour limiter le risque de contamination par contact de surfaces souillées.



En s'assurant de leur entretien :

Des procédures de nettoyage doivent être établies et respectées. Elles doivent intégrer le nettoyage régulier des surfaces en contact avec le personnel (portes et poignées de portes, tables, claviers d'ordinateurs, téléphone...).

Les moyens utilisés pour le nettoyage des locaux de travail ne doivent pas être utilisés dans les locaux sociaux pour éviter le transfert de pollution. Par exemple :

- prévoir deux aspirateurs (un pour l'atelier et un pour les bureaux),
- prévoir des sanitaires côté ateliers et côté bureaux-réfectoire, le nettoyage quotidien des sanitaires est obligatoire,
- utiliser des serpillières et chiffons à usage unique (évite la propagation de la pollution).

Une solution à moindre coût consiste à prendre un seau, le remplir de chiffons propres, y mettre de l'eau en quantité suffisante pour être absorbée par les chiffons ainsi humidifiés, les utiliser un par un, au fur et à mesure de l'avancement du nettoyage. De cette façon, le nettoyage se fait toujours avec un chiffon non contaminé par les usages antérieurs.

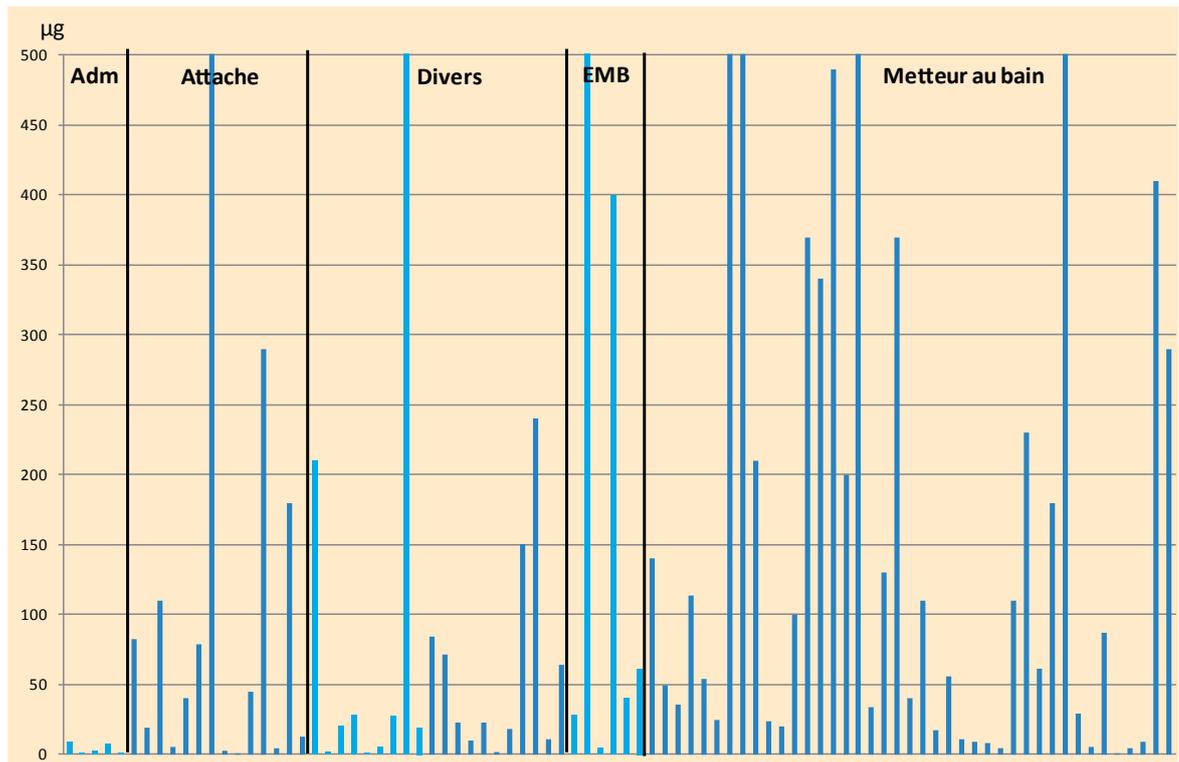
Ne pas oublier de mettre les chiffons sales dans un sac étanche identifié et de procéder à leur élimination via la filière appropriée.

Rappel : Pour toute intervention extérieure (nettoyage, maintenance...), signaler à l'entreprise intervenante les risques liés à l'activité, notamment la présence de sels de nickel.

■ Protections individuelles

Les équipements de protections individuelles (EPI) sont fournis par l'employeur et choisis en concertation avec le personnel concerné.

Les protections des mains sont indispensables. Le niveau de contamination des mains des metteurs aux bains ou du personnel travaillant au contrôle final des pièces ou l'emballage est très élevé en comparaison des postes d'attaches ou des administratifs.



Ces protections doivent être adaptées aux activités : gants à manchette longue en nitrile pour les metteurs aux bains et des gants en coton pour les postes manipulant des pièces sèches,

Remarque : Ces gants en coton ne suffisent pas pour protéger les salariés, une solution consisterait à mettre des gants nitriles sous les gants en coton.

Il en est de même pour les vêtements de travail (tabliers anti-acide, blouses...).

Bien que le risque d'exposition par inhalation soit modéré, il est indispensable de mettre à disposition des salariés des masques équipés de cartouche pour se protéger pour des tâches spécifiques (maintenance des cuves...).

Une gestion des EPI doit être organisée.

Il faut veiller à assurer une mise à disposition des EPI (gants, cartouches...), à l'entretien effectif des masques et au stockage évitant toute contamination.

L'entretien de vêtements de travail est à la charge de l'employeur. Il convient d'utiliser des sacs hydrosolubles pour mettre les vêtements sales destinés à la société de nettoyage, qui seront étiquetés de façon à informer la société de nettoyage de la présence de sels de nickel.

■ Renforcer la sensibilisation du personnel

Formation au risque chimique

Pour aider au repérage des dangers, il est indispensable, tout d'abord, que les **cuves soient correctement étiquetées** (Extrait d'un tableau figurant dans l'ED 794 - INRS).

| Fonctions des bains (appellation commune) | Produit(s) dangereux à afficher | Danger(s) du produit | | pH des bains | Pictogrammes de danger à afficher (selon la réglementation CLP) | | Symboles de danger à afficher (selon la réglementation préexistante) | | Symbole de groupe | |
|---|---------------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------------|---|--------|--|--------|-------------------|--|
| | | Nouvelle réglementation | Réglementation préexistante | | Gauche | Droite | Gauche | Droite | | |
| DÉPÔTS | | | | | | | | | | |
| NICKEL ÉLECTRO (a) | ACIDE FLUOBORIQUE | IRRITANT | IRRITANT | 2 à 3,5 | | | | | | |
| | SELS DE NICKEL | CMR | TOXIQUE | | | | | | | |
| (b1) | SELS DE NICKEL | CMR | TOXIQUE | 2,5 à 4 | | | | | | |
| (b2) | SELS DE NICKEL | CMR | TOXIQUE | 4 à 4,5 | | | | | | |
| NICKEL CHIMIQUE (a) | SELS DE NICKEL | CMR | TOXIQUE | 4 à 6 | | | | | | |
| | SELS DE NICKEL AMMONIAQUE | CMR IRRITANT (VOLATIL) | TOXIQUE IRRITANT (VOLATIL) | 9 à 10,5 | | | | | | |
| ZINC - NICKEL ÉLECTRO (a) | SELS DE NICKEL | CMR | TOXIQUE | 2,5 à 4 | | | | | | |
| | SOUDE SELS DE NICKEL | CORROSIF CMR | CORROSIF TOXIQUE | > 12 | | | | | | |
| DÉNICKELAGE CHIMIQUE (a) | ACIDE SULFURIQUE | CORROSIF | CORROSIF | < 1 | | | | | | |
| | SELS DE NICKEL | CMR | TOXIQUE | | | | | | | |
| (b) | SOUDE SELS DE NICKEL | CORROSIF CMR | CORROSIF TOXIQUE | > 12 | | | | | | |
| | DÉNICKELAGE ÉLECTRO | SELS DE NICKEL | CMR | TOXIQUE | 6,5 à 7 | | | | | |

Une formation au risque chimique doit être dispensée à l'ensemble des salariés pour aider à l'appropriation des mesures de prévention (Annexe 3).

Il faut veiller à ce qu'elle **soit renouvelée en tant que de besoin**. Par exemple, la nouvelle réglementation CLP implique des changements de pictogramme.

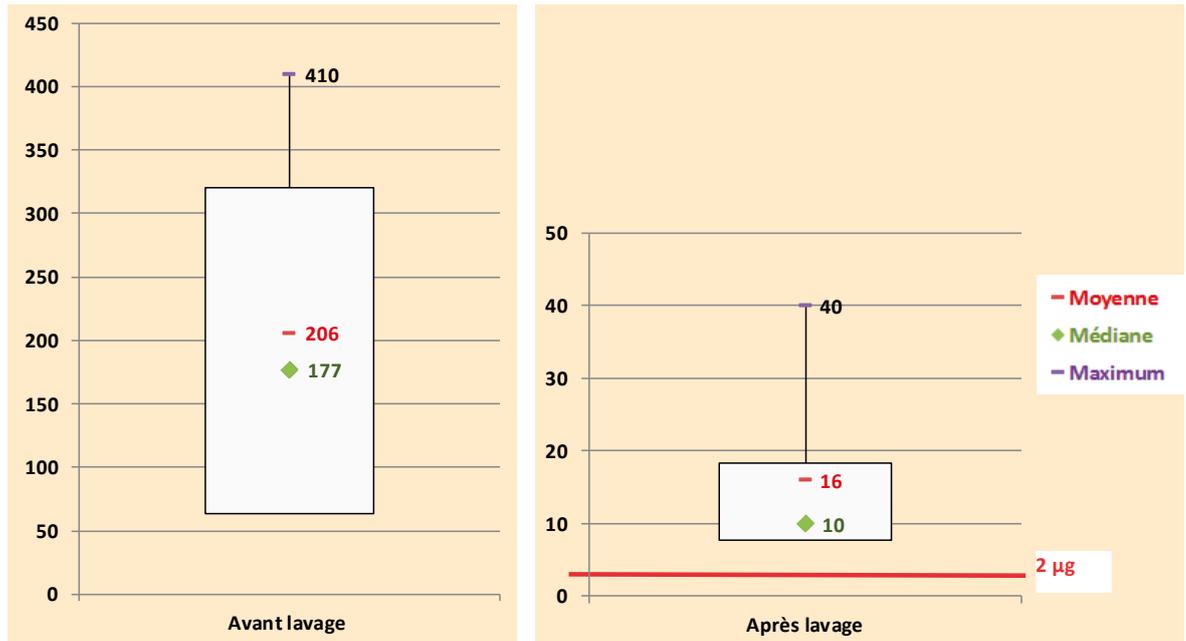
Mise en place des mesures d'hygiène

Après avoir mis à disposition les moyens nécessaires, veiller à expliquer et faire respecter les bonnes pratiques telles que :

Changer fréquemment de vêtements de travail. Respecter la séparation stricte entre les vêtements de travail et les effets personnels.

Se laver soigneusement le visage, les avant-bras, les mains avec brosse à ongles avant chaque pause pour éviter tout risque de contamination par ingestion.

Contamination des mains



Ne pas se restaurer dans les ateliers.

Ne pas se restaurer en vêtement de travail. Manger en vêtement de ville ou en combinaison jetable neuve, fournie par l'employeur.

Utiliser systématiquement les douches en fin de poste et sur le temps de travail.

■ Formaliser l'ensemble de la démarche de prévention

Les résultats de la démarche d'évaluation des risques sont à consigner dans le Document Unique (DUER).

En pratique :

Lister les différents risques identifiés :

- Activité analysée et risques associés
- Fréquence d'exposition

ainsi que les actions à mettre en œuvre

Les sels de nickel sont des CMR, **une notice de poste** ainsi qu'**une fiche d'exposition** doivent être rédigées pour chaque salarié exposé, ceci dans le but d'assurer une meilleure prise en compte de la pénibilité dans le parcours professionnel du salarié.

■ Évaluation périodique

Vérifier régulièrement l'efficacité des moyens de prévention mis en œuvre notamment par le contrôle de la ventilation, la réalisation de prélèvements atmosphériques, surfaciques, biométriologiques... et réactualiser le Document Unique (DUER).

Une **utilisation répétée de la biométrie** améliore la sensibilisation des salariés aux risques liés à l'exposition des sels de nickel et peut aider à conduire les actions de prévention durables.

■ Surveillance médicale

Les salariés manipulant des agents cancérogènes sont soumis à une **surveillance médicale renforcée** comprenant une visite médicale périodique de fréquence inférieure à 12 mois, des examens complémentaires, des études de poste...

À cette occasion, **une fiche d'aptitude** est établie par le médecin, qui viendra compléter le dossier médical du salarié.

La logique de cette démarche de prévention, formalisée en annexe 4, rappelle les principales étapes.

CONCLUSION

Supprimer ou substituer un agent cancérigène lorsque c'est techniquement possible est la première mesure de prévention à mettre en œuvre.

Les sels de nickel étant cancérigènes, leur suppression ou leur substitution doit être recherchée en priorité, en fonction de l'évolution des techniques disponibles.

Cependant, la substitution est une démarche généralement complexe, difficile chez les entreprises sous-traitantes et les Très Petites Entreprises (TPE). Elle nécessite l'implication des donneurs d'ordres et la mobilisation des branches professionnelles, des fournisseurs et des préventeurs.

Aujourd'hui, la substitution n'est pas toujours réaliste. Elle n'est pas toujours mise en œuvre quand bien même des alternatives existent.

Ce guide a permis de faire le bilan des alternatives aux sels de nickel connues à ce jour pour inciter les entreprises dans la décision d'une substitution et les y aider.

Dans les cas où la substitution n'est pas encore possible, des mesures de prévention doivent être mises en œuvre par l'entreprise et l'efficacité de ces mesures doit être contrôlée régulièrement.

Pour cela, plusieurs outils sont disponibles : bilan de la ventilation, prélèvements atmosphériques, prélèvements surfaciques et biologiques. Le prélèvement atmosphérique seul n'est pas adapté à l'évaluation de l'exposition de salariés au nickel et ses sels dans les ateliers de traitement de surface. La biométrie et les prélèvements surfaciques sont des indicateurs complémentaires nécessaires permettant la mise en évidence de la contamination.

Ainsi les résultats présentés montrent tout l'intérêt de la mise en œuvre des différents outils d'évaluation, lorsqu'ils sont disponibles, pour estimer de façon pertinente l'exposition à un cancérigène et pour améliorer toujours plus la prévention dans l'objectif d'atteindre le niveau d'exposition le plus bas possible, objectif nécessaire face à une substance cancérigène.

L'application des mesures de prévention proposées dans ce document permettra de contribuer à cet objectif.

La ventilation des installations est indispensable et obligatoire. Elle doit être vérifiée et entretenue régulièrement mais cela ne suffit pas, des mesures d'hygiène collective, individuelle et des mesures organisationnelles doivent aussi être mises en œuvre.

Une évaluation régulière de l'efficacité de toutes ces actions doit être entreprise et formalisée à l'occasion de la révision annuelle du Document Unique (DUER).

POUR EN SAVOIR PLUS

Sites internet

-  www.substitution-cmr.fr
-  www.inrs.fr
-  www.uits-france.org
-  www.nickelinstitute.org
-  www.cramif.fr

Documentation

● Générale

-  Ateliers de traitement de surface : guide Concevoir en sécurité intégrée. Création, extension, modification. INRS ED 848.
-  Guide CETIM AP 38880 février 2012 « Étude des risques chimiques au poste de travail » - Contrôle de l'exposition aux produits chimiques des salariés » sur le site www.uits-france.org:

● Chimie

-  Prévention du risque chimique dans les activités de traitement de surface. CNAMTS. Recommandation R 442.
-  Nickel et ses oxydes. INRS Fiche Toxicologique n° 68.
-  Atelier de traitement de surface : prévention des risques chimiques. Santé et sécurité des personnes. INRS ED 827.
-  Ateliers de traitement de surface : Guide d'identification des cuves, canalisations et équipements. INRS ED 794.
-  Risque chimique : vérifier l'efficacité des mesures de prévention. CRAMIF DTE 227.
-  Fiches d'aides : FIP 16 : Chromage électrolytique dans les ateliers de traitement de surface
FAR 23 : Traitement électrolytique des métaux
-  Safe use of nickel at the workplace. Nickel Institute/NiPERA, 2008 (3rd edition).
-  Base Biotox : Guide biotoxicologique pour le médecin du travail. INRS.

● Ventilation

-  Guide pratique de ventilation n°2 : Cuves de traitement de surface. INRS ED 651 (6^e édition).
-  Guide pratique de ventilation n°10 : Le dossier d'installation de ventilation. INRS ED 6008.

● Organisation (locaux, EPI, formation...)

-  Installations sanitaires des entreprises. INRS TJ11.
-  Fiche de poste. INRS ED 6027.

Annexe 1

Mention de dangers des sels de nickel utilisés en traitement de surface

| CAS | | Sulfate | Chlorure | Sulfamate | Carbonate | Acétate |
|----------|---|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| | | 7786-81-4 | 7718-54-9 | 13770-89-3 | 3333-67-3 | 14998-37-9 |
| H350i | Peut provoquer le cancer | x | x | x | x | x |
| H341 | Susceptible d'induire des anomalies génétiques | x | x | x | x | x |
| H360D*** | Peut nuire à la fertilité ou au fœtus | x | x | x | x | x |
| H372** | Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée | x | x | x | x | x |
| H332 | Nocif par inhalation | x | | | x | x |
| H302 | Nocif en cas d'ingestion | x | | | x | x |
| H315 | Provoque une irritation cutanée | x | x | | x | |
| H334 | Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation | x | x | x | x | x |
| H317 | Peut provoquer une allergie cutanée | x | x | x | x | x |
| H400 | Très toxique pour les organismes aquatiques | x | x | x | x | x |
| H410 | Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme | x | x | x | x | x |
| H301 | Toxique par ingestion | | x | | | |
| H331 | Toxique par inhalation | | x | | | |

(**) Selon les règles de classification préexistante, la classification s'appliquait pour une voie d'exposition donnée uniquement dans les cas où il existait des données justifiant la classification en fonction de cette voie. Le règlement CLP prévoit que la voie d'exposition ne doit être indiquée dans la mention de danger que s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie ne peut conduire au même danger. Faute d'informations sur les voies d'exposition non classées (absence de données ou absence d'effet), la classification préexistante a été convertie en classification CLP mais sans précision de voie d'exposition.

(***) La classification de ces substances fait état d'effets sur la fertilité («F») ou sur le développement («D»).

Sauf preuves du contraire, les effets sur la fertilité ou sur le développement non mentionnés dans ces classifications ne peuvent néanmoins pas être exclus.

Annexe 2

Quelques définitions techniques

● Méthodes de prélèvements et d'analyse

■ Prélèvements atmosphériques et analyse

Le dispositif de prélèvement est composé d'une cassette porte-filtre de 37 mm de diamètre en configuration fermée, équipée d'un filtre en fibres de « quartz », reliée à une pompe régulée assurant un débit d'environ 2 litres d'air par minute.

Après dissolution des filtres (généralement par HF et HNO₃) dans leurs cassettes porte-filtres respectives, le nickel est dosé par spectrométrie d'émission atomique - Plasma Couplé Inductivement (I.C.P). (Méthode 003 - Base de données Métropol - INRS).

■ Prélèvements surfaciques et analyse

Les prélèvements surfaciques sont réalisés à l'aide de lingettes (nettoyantes et désinfectantes), sur des surfaces bien définies.

On peut distinguer quatre types de prélèvements surfaciques :

type 1 : sur des surfaces qui devraient être exemptes de contamination (ex : bureaux, vestiaires, réfectoires)

type 2 : sur des surfaces pouvant être saisies par une main nue (ex : poignées de porte, robinets...)

type 3 : sur des surfaces proches du poste de travail (ex : paillasse, mur, appareillage...)

type 4 : sur les mains des salariés, avant et après lavage des mains.

La lingette est placée dans une solution d'acide chlorhydrique 0,15 N (arrêté du 12/05/2009 relatif au contrôle des travaux en présence de plomb, réalisés en application de l'article L.1334-2 du Code de la santé publique) ; après filtration, le nickel soluble est dosé par spectrométrie d'émission atomique – Plasma Couplé Inductivement (I.C.P).

■ Prélèvements urinaires et analyse

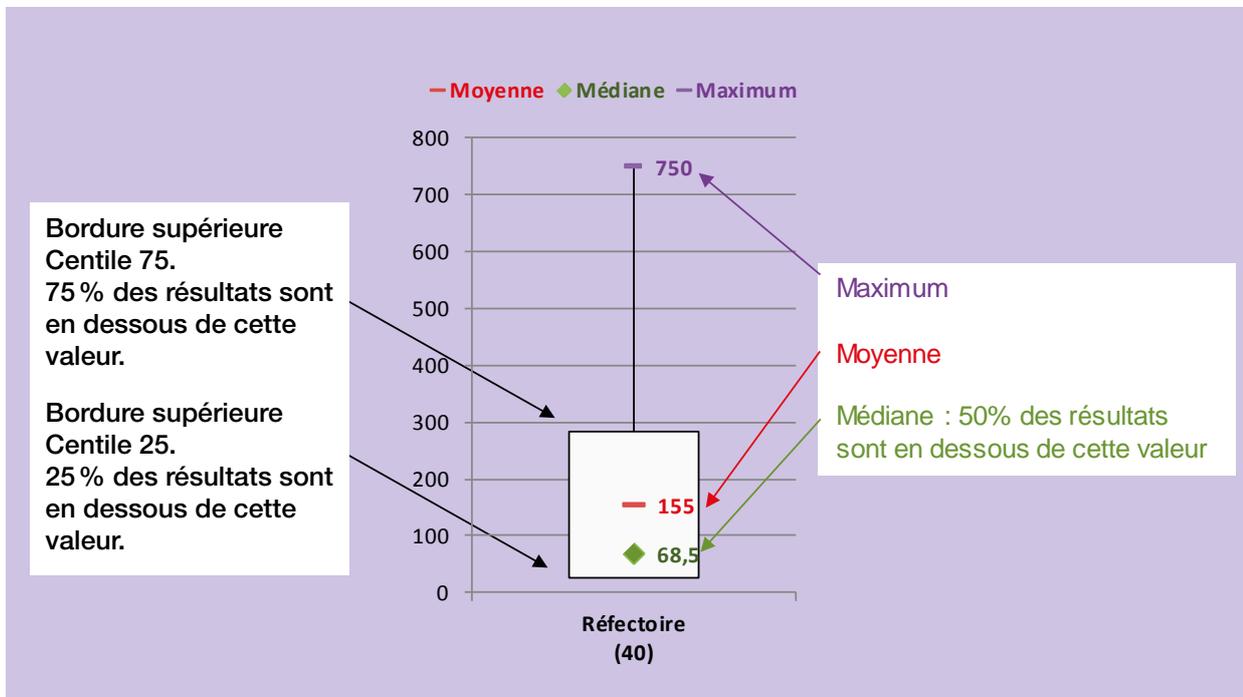
Le recueil des urines a lieu sur site en fin de poste de travail et est réalisé au mieux après une douche et au minimum après lavage des mains pour limiter le risque de contamination du prélèvement.

Le nickel est dosé par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAE).

Remarque : pour l'ensemble des prélèvements, la valeur de 50 % de la limite de quantification est attribuée aux résultats inférieurs à la limite de détection, à savoir :

- 0,5 µg/m³ pour les prélèvements atmosphériques
- 1 µg pour les prélèvements sur les mains
- 25 µg/m² pour les prélèvements surfaciques
- 0,15 µg/L pour les dosages urinaires

Exploitation et représentation statistiques des résultats



Annexe 3

Ce que doivent savoir vos salariés

- **Dangers dus à l'exposition au nickel et ceux présents au poste de travail**
- **Moyens collectifs mis en œuvre pour prévenir de ces dangers et précautions à prendre en ce qui concerne le port et l'emploi d'équipements et de vêtements de protection**
- **Méthodes de travail offrant les meilleures garanties**
 - Organisation
 - Utilisation des protections collectives
 - Port des protections individuelles
 - Mesures d'hygiène à respecter
 - Conduite à tenir en cas d'accident ou d'incident
- **Nécessité de se soumettre aux examens médicaux périodiques**

Pour plus d'informations, consulter le guide CETIM AP 38880 février 2012 «Étude des risques chimiques au poste de travail» - «Contrôle de l'exposition aux produits chimiques des salariés» sur le site www.uits-france.org

Annexe 4

Avez-vous pensé à tout dans votre démarche de prévention des risques liés au nickel ?

| ACTION | PREUVES |
|---|---|
| Engagement | Lettre d'engagement Désignation d'une personne compétente Participation des acteurs de l'entreprise |
| Substitution | Argumentaire avec les démarches entreprises |
| Évaluation des risques | Repérage des cuves Contrôles réglementaires |
| Maîtrise des risques | |
| <i>Protections collectives</i> | |
| Ventilation | Dossier d'installation Contrôles périodiques |
| Organisation des locaux Hygiène collective | Procédure de nettoyage |
| <i>Protections individuelles</i> | Liste des EPI achetés Modalités de gestion des EPI |
| <i>Mesures d'hygiène individuelle</i> | Règlement intérieur Équipements adaptés |
| <i>Formation</i> | Plan de formation et suivi |
| <i>Formalisation</i> | Document Unique d'Évaluation des Risques Fiche de poste Fiche d'exposition |
| Action | Plan d'action et suivi |

La CRAMIF et la gestion des risques professionnels des entreprises

Direction Régionale des Risques Professionnels

Prévention : conseille les entreprises pour les aider à préserver la santé des salariés et à assurer leur sécurité.

En fonction du lieu d'implantation de votre établissement ou de votre chantier, prenez contact avec l'Antenne de votre département.

75 - PARIS

Tél. : 01 40 05 38 16 - Fax 01 40 05 38 13
antenne75.prevention@cramif.cnamts.fr

77 - SEINE-ET-MARNE

Tél. : 01 64 87 02 60 - Fax 01 64 37 12 34
antenne77.prevention@cramif.cnamts.fr

78 - YVELINES

Tél. : 01 39 53 41 41 - Fax 01 39 51 06 24
antenne78.prevention@cramif.cnamts.fr

91 - ESSONNE

Tél. : 01 60 77 60 00 - Fax 01 60 77 10 05
antenne91.prevention@cramif.cnamts.fr

92 - HAUTS-DE-SEINE

Tél. : 01 47 21 76 63 - Fax 01 46 95 01 94
antenne92.prevention@cramif.cnamts.fr

93 - SEINE-SAINT-DENIS

Tél. : 01 44 65 54 50 - Fax 01 44 65 77 63
antenne93.prevention@cramif.cnamts.fr

94 - VAL-DE-MARNE

Tél. : 01 42 07 35 76 - Fax 01 42 07 07 57
antenne94.prevention@cramif.cnamts.fr

95 - VAL-D'OISE

Tél. : 01 30 30 32 45 - Fax 01 34 24 13 15
antenne95.prevention@cramif.cnamts.fr

Service formation : Tél. : 01 40 05 38 50 / formation.prevention@cramif.cnamts.fr

Médiathèque : Tél. : 01 40 05 38 19 / mediatheque.prevention@cramif.cnamts.fr

Tarification : calcule et notifie le taux de cotisation des accidents du travail et des maladies professionnelles des entreprises.

Tél. : 01 44 65 74 54 / tarification.atmp@cramif.cnamts.fr

Réparation : contribue à l'indemnisation des victimes de pathologies professionnelles.

Tél. : 01 40 05 47 76 / reparation.atmp@cramif.cnamts.fr



www.cramif.fr

Caisse Régionale
d'Assurance Maladie d'Ile-de-France
17-19 avenue de Flandre 75954 PARIS CEDEX 19

Direction Régionale
des Risques Professionnels