
Fabrication et usinage des matériaux composites à base de fibres de carbone

Éléments pour l'évaluation des risques sanitaires des travailleurs en France

Saisine n°2008/002

RAPPORT d'expertise collective

Comité d'experts spécialisés

« Evaluation des risques liés aux substances chimiques »

Février 2010

Mots clés

Composites de carbone, fibres de carbone, matériaux composites, résines époxydes, prévention, risques professionnels.

Présentation des intervenants

RAPPORTEURS

M. Michel AVIGNON - Risque chimique et filière, retraité

Mme Aïcha EL KHATIB - Exposition et pathologie professionnelles, Chargée de mission à l'Assistance publique des Hopitaux de Paris - Hôpital Avicenne, membre du CES « Evaluation des risques liés aux agents physiques, aux nouvelles technologies et aux grands aménagements » de l'Afsset

M. Eric GAFFET - Nanomatériaux, Directeur de Recherche au Centre National de Recherche Scientifique

Mme Marie-Claude JAURAND - Toxicologie des fibres, Directeur de Recherche à l'Inserm

M. Didier MARCHAL - Hygiéniste industriel, Johnson Controls-Roth, membre du CES « Evaluation des risques liés aux agents physiques, aux nouvelles technologies et aux grands aménagements » de l'Afsset

M. Alain SOYEZ – Métrologie, CRAM Nord-Picardie, membre du CES « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel » de l'Afsset

ADOPTION DU RAPPORT PAR LE COMITE D'EXPERTS SPECIALISES

Ce rapport a été soumis pour commentaires au CES « Evaluation des risques liés aux substances chimiques ».

Président

M. Michel GUERBET – Professeur des Universités en toxicologie, Université Rouen

Membres

M. Pierre-Marie BADOT – Professeur des Universités en biologie environnementale, Chrono-Environnement, CNRS, Université de Franche-Comté

Mme Claire BEAUSOLEIL – Pharmacien toxicologue responsable des évaluations européennes des substances chimiques au BERPC. Démission du CES

M. Luc BELZUNCES – Directeur de recherche, responsable du laboratoire de toxicologie environnementale à l'INRA

Mme Christine CEZARD – Pharmacien toxicologue, centre antipoison de Lille

M. Michel DESLAURIERS – Médecin toxicologue, pôle de toxicologie industrielle, EDF

M. Pascal EMPEREUR-BISSONNET – Evalueur de risque en santé environnement, InVS

Mme Brigitte ENRIQUEZ – Professeur de pharmaco-toxicologie – Ecole nationale vétérinaire d'Alfort

M. Olivier FARDEL – Professeur des Universités en toxicologie

Mme Hélène FENET – Pharmacien, Maître de conférence, département sciences de l'environnement et santé publique

M. Luc FERRARI – Pharmacien toxicologue, centre antipoison de Nancy

M. Luc FONTANA – Maître de Conférences des Universités – Praticien hospitalier, Médecine, Santé au travail en médecine du travail

Mme Nathalie FOUILHE SAM-LAI – Pharmacien toxicologue en centre antipoison

Mme Barbara GOUGET – Chercheur en toxicologie des contaminants physico-chimiques, Toxicologue à l'AFSSA. Démission du CES.

Mme Dominique GUENOT – Chercheur en cancérologie et neurosciences

M. Cong Khanh HUYNH – Dr ès Science, Ingénieur chimiste spécialisé en santé au travail

Mme Béatrice LALERE – Docteur en chimie analytique et en environnement, LNE

Mme Annie LAUDET-HESBERT – Pharmacien toxicologue, retraitée

M. Jean-Pierre LEPOITTEVIN – Professeur des universités en dermatochimie

Mme Anne-Christine MACHEREY – Docteur en toxicologie, spécialisée dans la prévention du risque chimique

Mme Florence MENETRIER – Pharmacien, chef de projet dans le domaine de la toxicologie nucléaire, CEA

Mme Annie PFOHL-LESZKOWICZ – Professeur d'Université en toxicologie et sécurité alimentaire, Pharmacien-Toxicologue

M. Daniel PICART – Retraité de l'enseignement et de la recherche en chimie structurale

M. Alain-Claude ROUDOT – Enseignant chercheur en statistique et analyse de risque, Université de Brest

Mme Béatrice SECRETAN – Docteur en toxicologie au CIRC spécialisée dans l'évaluation de la cancérogénicité des substances

Mme Anne STEENHOUT – Chimiste, spécialiste en évaluation intégrée des risques sanitaires

M. Robert TARDIF – Chimiste et toxicologue, spécialisé en santé environnement et santé au travail

M. Eric THYBAUD – Ecotoxicologue, Ineris

Il a été adopté par le CES « Evaluation des risques liés aux substances chimiques » le 18/02/2010. M. Dominique LAFON, présentant un risque de conflit d'intérêt avec cette saisine, n'a pas été associé au suivi et à l'adoption de ces travaux.

PARTICIPATION AFSSET

Coordination scientifique

Mme Mounia EL YAMANI – chef de projets scientifiques - Afsset

M. Pierre LECOQ – chef de projets scientifiques - Afsset

M. Hugues MODELON – chef de projets scientifiques – Afsset

Contribution scientifique

Mme Isabelle DAGUET – chef de projets scientifiques - Afsset

M. Serge FAYE – chef de projets scientifiques – Afsset

Mlle Alexandra GUICHARD – stagiaire - Afsset

Secrétariat administratif

Mme Sophia SADDOKI – Afsset

AUDITION DE PERSONNALITES EXTERIEURES

CHU Bordeaux

Pr Patrick Brochard - Service de médecine du travail et de pathologie professionnelle

Dassault Aviation

Dr Dominique Lafon - médecin du travail

INRS

M. Edmond Kauffer - Département Métrologie des polluants

Snecma Propulsion Solide

Dr Dominique Martin – médecin du travail

CONTRIBUTIONS EXTERIEURES AU GROUPE

« *Extraction base de données COLCHIC (évaluation des expositions professionnelles aux substances chimiques)* » - (Mme Barbara SAVARY – Département Métrologie des Polluants – INRS)

« *Caractérisation des problèmes de santé au travail consécutifs à la fabrication et à l'usinage des composites de carbone entre 2001 et 2007* » (équipe en charge de l'animation du Réseau national de vigilance et de prévention des pathologies professionnelles (RNV3P))

SOMMAIRE

Expertise collective : synthèse et conclusions	9
Abréviations	15
Liste des tableaux.....	16
Liste des figures	16
1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine.....	17
1.1 Contexte.....	17
1.2 Objet de la saisine.....	17
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation.....	18
2 Généralités sur les matériaux composites à base de fibres de carbone... 19	
2.1 Définition d'un matériau composite.....	19
2.2 Un marché large et en constante augmentation	20
2.3 Filière industrielle des composites	21
3 Etude des filières d'utilisation et procédés mis en œuvre	22
3.1 Protocole de l'étude	22
3.2 Fibre de carbone	23
3.2.1 Procédé de fabrication	23
3.2.2 Nature des fibres de carbone employées dans la fabrication des composites	25
3.3 Composites à base de fibres de carbone	26
3.3.1 Résines employées (matrices)	26
3.3.1.1 Résines thermodurcissables	27
3.3.1.2 Résines thermoplastiques	28
3.3.2 Charges et additifs	28
3.3.3 Procédés de fabrication	29
3.3.3.1 Procédés de fabrication des composites carbone/résine	29
3.3.3.2 Procédé de fabrication des composites carbone/carbone	31
3.3.3.3 Synthèse	32
3.4 Secteurs industriels utilisateurs	33
3.4.1 Aéronautique et espace	33
3.4.1.1 Aviation	33
3.4.1.2 Hélicoptères	35
3.4.1.3 Espace	35
3.4.2 Construction navale	36
3.4.3 Sports et loisirs	36
3.4.4 Automobile	38
3.4.5 Génie civil.....	38
3.4.6 Autres applications industrielles	39

4	Identification des dangers.....	41
4.1	Toxicité des fibres de carbone.....	41
4.1.1	Données physico-chimiques.....	41
4.1.2	Eléments généraux de toxicité des fibres.....	41
4.1.3	Etudes expérimentales chez l'animal et in vitro.....	42
4.1.3.1	Etudes par inhalation.....	43
4.1.3.2	Etudes animales par d'autres voies d'administration.....	44
4.1.3.3	Tests in vitro.....	44
4.1.3.4	Conclusions sur les études animales.....	45
4.2	Produits chimiques employés dans la fabrication des composites de carbone	45
4.2.1	Caractérisation des produits chimiques – classification et étiquetage	45
4.2.2	Généralités sur la dangerosité des résines époxydes et de leurs durcisseurs	50
4.3	Composites à base de fibres de carbone : revue de la littérature sur les données cliniques et épidémiologiques	52
4.3.1	Affections bénignes et malignes de l'appareil respiratoire	52
4.3.1.1	Les fibroses, les cancers et les pneumoconioses	52
4.3.1.2	Affections respiratoires à mécanisme irritatif ou allergénique	53
4.3.1.3	Troubles des voies aériennes supérieures.....	55
4.3.1.4	Autres affections respiratoires.....	56
4.3.2	Affections cutanées.....	56
4.3.2.1	Dermes irritatives et allergéniques attribuées à la manipulation de préimprégnés.....	56
4.3.2.2	Dermes irritatives provoquées par les fibres de carbone.....	57
4.3.3	Autres affections	57
4.3.4	Synthèse	58
4.3.5	Recherches complémentaires souhaitées.....	60
5	Evaluation de l'exposition professionnelle	62
5.1	Données bibliographiques	62
5.1.1	Fibres de carbone.....	62
5.1.2	Résines : exposition aux agents chimiques.....	63
5.2	Données d'exposition disponibles.....	63
5.2.1	Fibres de carbone	63
5.2.1.1	Base de données COLCHIC	63
5.2.1.2	Autres données	69
5.2.1.3	Dimensions des fibres / Métrologie	70
5.2.2	Poussières	70
5.2.3	Autres agents chimiques.....	74
5.2.4	Conclusion	75
6	Moyens et mesures de prévention du risque.....	76
6.1	Les moyens de prévention et les risques associés relevés lors des auditions.....	76
6.1.1	La fabrication des fibres de carbone ou leur assemblage	76
6.1.2	La transformation en matériaux composites.....	76
6.1.3	L'emploi et la mise en forme finale des pièces de composites de carbone	77
6.1.4	Filières aval.....	78
6.1.5	Mesures de protection individuelle	78
6.2	Discussion.....	79
6.2.1	La substitution dans le cas d'emploi de résines, de leurs additifs et des solvants associés.....	79

6.2.2 Généralités sur les mesures de prévention collective	79
6.2.3 Ventilation	80
6.2.4 Organisation de la prévention des risques	81
6.2.4.1 Le risque d'explosion.....	81
6.2.4.2 Le risque d'incendie	82
6.2.4.3 Les déchets	83
6.2.5 Protection individuelle	84
6.2.5.1 Empoussièrement	84
6.2.5.2 La prévention du contact cutané en présence de fibres.....	84
6.2.5.3 La prévention du contact cutané en présence de résines	84
6.2.6 Règles d'hygiène industrielle	84
6.3 Surveillance médicale des travailleurs exposés	85
6.3.1 Les pratiques observées ou préconisées dans les études analysées	85
6.3.2 Rappels réglementaires	86
6.3.3 Controverse, consensus et évaluation des actes professionnels.....	86
6.3.4 Conclusion	88
7 Conclusions et recommandations	89
8 Bibliographie.....	92
ANNEXES	97
Annexe 1 : Lettre de saisine.....	98
Annexe 2 : Suivi des mises à jour du rapport.....	99
Annexe 3 : Synthèse des déclarations publiques d'intérêts des experts par rapport au champ de la saisine	100
Annexe 4: Description de différents procédés mis en œuvre dans la fabrication des matériaux composites	105
Annexe 5 : Fiches de lecture de deux études toxicologiques d'intérêt sur les fibres de carbone	121
Annexe 6 : Résumé des études expérimentales réalisées avec des échantillons contenant des fibres de carbone	125
Annexe 7 : Description de tableaux de maladies professionnelles.....	129
Annexe 8 : Analyse descriptive de la littérature sur les données cliniques et épidémiologiques.....	131
Annexe 9 : Valeurs limites d'exposition professionnelle des substances identifiées, d'après la base de données Gestis.....	156

Expertise collective : synthèse et conclusions



EXPERTISE COLLECTIVE : SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS

Relatif à « Fabrication et usinage des matériaux composites à base de fibres de carbone - Éléments pour l'évaluation des risques sanitaires des travailleurs en France »

Saisine Afsset n° « 2008/002 »

Ce document synthétise les travaux du comité d'experts spécialisés « Evaluation des risques liés aux substances chimiques » et des rapporteurs.

Présentation de la question posée

Dans un courrier en date du 16 janvier 2008, la Confédération générale du travail (CGT) a saisi l'Afsset sur « la nécessité d'explorer tous les risques que peut engendrer l'utilisation massive de composites de carbone » dans le secteur de l'aéronautique.

Deux situations à risque ont été identifiées par la CGT :

- la fabrication des composites à base de fibres de carbone où il est demandé à l'Afsset d'identifier les risques associés à la production des fibres de carbone (renforts), à l'emploi de résines (matrices) et à l'utilisation éventuelle de charges / additifs. Les producteurs de résines sont exclus du champ de la présente étude.
- l'usinage de ces matériaux par les transformateurs / utilisateurs des composites de carbone où des poussières peuvent être générées par les diverses opérations de ponçage, d'ajustage, d'ébavurage, de perçage, etc.

La production mondiale des fibres de carbone est en augmentation constante et il est prévu qu'elle triple entre 2005 et 2015 pour arriver à environ 60 000 tonnes par an. Les principaux producteurs mondiaux sont : les États-Unis, le Japon et le Royaume-Uni. Le domaine d'application de ces fibres qui concernait essentiellement l'industrie aéronautique et spatiale initialement, est en pleine expansion et s'étend désormais à des secteurs variés tels l'industrie automobile, les sports (raquette de tennis, canne à pêche, planches à voile, ...).

L'Afsset a estimé nécessaire d'élargir le champ d'investigation de cette saisine, au vu des questions posées. En effet, dans l'hypothèse où la fabrication et l'usinage des composites de carbone présenteraient un risque pour la santé des travailleurs, il a été jugé opportun d'étendre le champ de la saisine à d'autres secteurs industriels que l'aéronautique.

La présente étude ne porte toutefois pas sur les nanocomposites, dont les renforts ont une dimension inférieure ou égale à 100 nanomètres (nanotubes de carbone par exemple).

Organisation de l'expertise

L'Afsset a confié au Comité d'Experts Spécialisés (CES) « Evaluation des risques liés aux substances chimiques » l'instruction de cette saisine. L'agence a également nommé plusieurs rapporteurs de différentes disciplines (toxicologie, chimie, métrologie, hygiène industrielle, etc) pour mener à bien ou superviser des travaux relatifs à cette saisine.

Les travaux d'expertise des rapporteurs ont été soumis régulièrement au CES. Le rapport produit par les rapporteurs tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES.

• Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail
253 av. du Général Leclerc 94701 Maisons-Alfort Cedex
Tél. 01 56 29 16 20 Fax 01 43 93 37 67 Mèl afsset@ars.sci.fr
www.afsset.fr

Ces travaux d'expertise sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires. Ils ont été réalisés dans le respect de la norme NF X 50-110 « qualité en expertise » avec pour objectif de respecter les critères de compétence, d'indépendance et de transparence tout en assurant la traçabilité.

Description de la méthode

Le plan de travail suivant a été adopté pour traiter les différents points identifiés de la saisine :

- Réalisation d'une étude de filière permettant de préciser les domaines d'application, actuelle des fibres de carbone incluses dans des composites de carbone, notamment : identification des secteurs industriels les utilisant, des différentes formes utilisées, des différents procédés mis en œuvre aussi bien pour la fabrication du matériau que sur l'ouvrage fini (usinage) ;
- Identification des dangers des fibres de carbone et des nombreuses substances chimiques employées pour fabriquer le matériau composite (notamment les résines servant de matrice) ;
- Evaluation de l'exposition professionnelle aux fibres et aux poussières ;
- Revue de la littérature sur les données cliniques et épidémiologiques ;
- Discussion sur les moyens et les mesures de prévention des risques sanitaires pour les travailleurs, au vu des résultats.

Les informations sur la fabrication et les usages des composites à base de fibres de carbone figurant dans le rapport d'expertise sont issues de recherches bibliographiques et de l'audition de fédérations professionnelles / industriels concernés par la fabrication et/ou l'utilisation de ces matériaux.

Résultats de l'expertise collective

Etude de filière : de la production à la mise en forme finale du matériau composite

La fabrication d'un matériau composite à base de fibres de carbone comporte plusieurs phases :

- 1) La phase de fabrication des fibres de carbone, qui peuvent être employées sous différentes formes dans la fabrication du matériau composite (bobine, nappes de tissu sec, etc.).
- 2) La phase de fabrication du matériau composite. Deux types de matériaux composites à base de fibres de carbone ont été distingués :

Les composites de type carbone / résine

Les résines employées les plus répandues sont les résines époxydes à base de bisphénol A (résines thermodurcissables). Des résines thermoplastiques sont également parfois employées. Il existe une grande variété des formulations à base d'époxydes : la présence éventuelle de charges ou d'adjuvants divers vient encore multiplier le nombre des combinaisons. Ces résines sont la plupart du temps employées avec un agent de réticulation appelé durcisseur qui appartient généralement à la famille des amines aromatiques, aliphatiques et cycloaliphatiques. L'ensemble constitue la matrice qui imprègne le renfort (fibres de carbone).

Les composites de type carbone / carbone

La matrice est constituée de carbone, émanant d'une voie liquide utilisant une résine de type phénolique ou du brai par une voie gazeuse avec le craquage thermique d'un hydrocarbure léger.

- 3) Les phases d'emploi et de mise en forme finale des pièces en composites de carbone.

Identification des dangers

Concernant les fibres de carbone, les données de la littérature permettent de considérer que les questions sur la toxicité potentielle de ces fibres doivent être envisagées, d'une part sur le

versant « particulaire » (fibres de carbone proprement dites et autres particules associées, le cas échéant); d'autre part sur le versant chimique, en raison de la présence d'autres substances associées aux fibres. Ainsi, bien que peu d'études animales soient publiées dans la littérature, un certain nombre d'observations montrent des interactions entre ces fibres et le milieu biologique, tout comme pour d'autres substances pouvant induire une toxicité (durcisseurs...). D'après les données disponibles, les fibres de carbone peuvent être internalisées par les macrophages, être retenues dans différentes localisations et migrer vers différents sites (pulmonaires et extra-pulmonaires). La réaction inflammatoire mise en évidence dans certaines études d'exposition par voie intratrachéale a été retrouvée dans des études par inhalation et une réponse fibrosante a été notée. Les données de toxicocinétique permettent de classer ces fibres comme biopersistantes.

Cependant les données sur la toxicité des fibres de carbone sont encore trop peu nombreuses (pas d'étude par inhalation chronique par exemple) et les fibres sont trop rarement bien caractérisées lors des expérimentations pour se prononcer avec un bon niveau de confiance sur le potentiel toxique de ces fibres (manque d'information sur les dimensions et éventuels composés chimiques adsorbés ou associés dans les échantillons testés, en particulier les composants des matrices). Les diamètres nominaux des fibres de carbone ou de graphite se situent en effet entre 5 et 8 µm mais sous l'effet de manipulations d'usinage (ponçage, etc.) certaines de ces fibres pourraient se scinder en microfibrilles plus fines pouvant atteindre le poumon « profond » (alvéoles).

Concernant les résines époxydes, il s'agit de l'une des causes les plus fréquentes d'eczéma de contact allergique d'origine professionnelle. Les résines époxydes de type éther diglycidique du bisphénol A (DGEBA) ont également un pouvoir irritant, ainsi que les **durcisseurs** contenant des amines ou des anhydrides d'acides. Sur le plan respiratoire, les affections en lien avec les résines époxydes sont des allergies respiratoires professionnelles rapportées notamment avec les durcisseurs tels que la triéthylène-tétramine, un excès de symptômes d'irritation des muqueuses, un asthme professionnel lié au DGEBA.

La production des résines ne rentre pas dans le champ de la présente étude. Cependant, l'étude de filière a mis en évidence dans la composition de matrices employées des substances classées CMR par l'Union européenne (notamment les durcisseurs). Les amines aromatiques constituent une famille inquiétante quant à leur pouvoir cancérogène notamment sur la vessie.

Concernant les composites de carbone, les données de toxicité chez l'Homme ne permettent ni d'affirmer ni d'infirmer des effets à long terme (essentiellement par manque de puissance des cohortes, de taille insuffisante et avec une période de suivi trop courte pour mettre en évidence des effets avec forte latence tels que des fibroses pulmonaires ou des effets cancérogènes). Les pathologies associées à la nuisance « fibres carbone et/ou résines époxydiques » dans la base de données du RNV3P¹ correspondent essentiellement à des dermatites de contact, en accord avec les quelques données de la littérature. Sur les plans toxicologique, clinique et épidémiologique, la revue de la bibliographie effectuée est en faveur d'un risque potentiel pour la santé des travailleurs dans le secteur des composites à base de fibres de carbone.

Exposition des travailleurs lors des différentes étapes

Les données d'exposition permettent d'estimer que près de 32 000 salariés en France travaillent dans des établissements mettant en œuvre des fibres de carbone. Les éléments d'information disponibles sur les travailleurs dans les secteurs de fabrication des fibres de carbone, des matériaux composites à base de fibres de carbone, ainsi que dans la mise en œuvre et l'usinage de ces matériaux, sont en nombre très faible au regard des données d'exposition professionnelle disponibles en France; la base de données COLCHIC recense moins de 0,1% de son contenu pour une exposition aux fibres de carbone. De plus, l'absence de VLEP spécifique à ces fibres ne favorise pas la mise en œuvre d'analyses de métrologie atmosphérique, aucune méthode n'ayant d'ailleurs été validée en rapport avec ces fibres.

¹ Réseau National de Vigilance et de Prévention des Pathologies Professionnelles

Par ailleurs, les matériaux composites contiennent non seulement des fibres mais également des résines avec de nombreuses substances chimiques. Aucune campagne de prélèvement et de mesure de ces substances n'a été conduite à notre connaissance auprès des industries auditionnées alors que plusieurs mélanges employés dans la fabrication du matériau composite contiennent des substances classées CMR (les durcisseurs notamment). Le risque d'exposition des travailleurs se situe à ce niveau essentiellement lors de la préparation des matrices. En outre d'autres composés chimiques sont susceptibles d'être générés par les procédés de fabrication (HAP par exemple).

Il a été constaté au cours des auditions que :

- Le procédé industriel de fabrication des fibres de carbone, en raison des phases d'oxydation, de carbonisation et de graphitisation qui exigent une atmosphère dépourvue de tout polluant, limite l'exposition des travailleurs. Cependant, la fabrication des fibres de carbone comportent des risques d'exposition aux agents d'ensimage, aux composés volatils émis lors de la carbonisation, et plus ponctuellement aux poussières. En effet, le procédé d'aiguilletage et les opérations de chargement et de déchargement des fours peuvent conduire à une exposition à des poussières non spécifiques.
- Lors de la transformation en matériaux composites, les aspirations sont peu utilisées pour les pièces de grandes dimensions. Les situations à risques d'exposition sont liées majoritairement à la préparation et l'utilisation des matrices. La préparation des matrices s'effectue dans des installations ventilées ou dans des systèmes clos. Un risque d'exposition lié à la présence éventuelle de composants des matrices partiellement polymérisés a pu être relevé mais n'a pu faire l'objet d'une analyse précise faute de données disponibles.
- L'activité de mise en forme finale ou de réparation des pièces en composites de carbone est un travail mécanique qui génère des fibres et des poussières plus ou moins fines dont la captation se fait par de systèmes d'aspiration en voie sèche ou humide. Les données sur l'efficacité des moyens d'aspiration et de filtration n'ont pu nous être communiquées.
- Dans les filières aval, aucune donnée n'a pu être collectée pour les personnels des entreprises de collecte, de transport et d'élimination des déchets de composites, des entreprises de nettoyage de vêtements de travail, éventuellement des prestataires intervenant pour des opérations de maintenance d'équipements ou d'installations où les poussières peuvent être présentes, du fait que leur activité est généralement jugée sans lien direct avec les composites de carbone.

Conclusions et recommandations de l'expertise collective

A l'issue de ce travail d'étude de filière, d'analyse de la littérature et d'exploitation des bases de données existantes, force est de constater que les données disponibles sont parcellaires, et ne permettent de donner qu'un aperçu sur les risques sanitaires liés à la fabrication et l'usinage des composites de carbone. En effet, les données scientifiques (toxicologiques, épidémiologiques et de métrologie) ne permettent pas la réalisation d'une évaluation quantitative des risques sanitaires. Ainsi les recommandations du CES ont pour principal objectif de pallier ce manque de données de manière à pouvoir poursuivre sur le long terme cette évaluation.

Collecter les données pour mieux appréhender les risques sanitaires

Le CES insiste sur la nécessité d'accroître les connaissances sur les différents items pour, *in fine*, pouvoir caractériser les risques associés à l'utilisation de ces fibres de carbone ; ces recommandations s'adressent à la fois aux industriels travaillant dans le domaine des composites de carbone mais aussi aux équipes de recherches institutionnelles :

- Caractériser l'exposition aux substances chimiques, aux poussières et aux fibres de carbone pour l'ensemble des travailleurs de la filière composites de carbone. Cette filière comprend aussi bien les fabricants de fibres de carbone, que ceux de matériaux

composites de carbone, les transformateurs ou le personnel chargé de la maintenance ou du nettoyage des postes de travail.

- Proposer et mettre en place une métrologie adéquate pour mesurer les multiples polluants recensés dans la filière.
- Conduire des études toxicologiques à moyen et long termes sur les différents types de fibres/composites de carbone (avec des échantillons représentatifs de l'exposition professionnelle).
- Renouveler et compléter la recommandation de l'OMS de 1993 qui reste toujours d'actualité, notamment pour les effets à long terme sur l'appareil respiratoire : réaliser des études multicentriques avec des cohortes de taille adaptée, ainsi que des études transversales et longitudinales de la morbidité respiratoire et cutanée, de l'incidence de cancers et de la mortalité par cancer, sous réserve d'une amélioration préalable de la caractérisation des conditions et sources d'exposition.
- Inciter à valoriser le suivi longitudinal réalisé par les médecins du travail, en aménageant le temps et les moyens nécessaires à un recueil de données à visées épidémiologique et de vigilance, à condition de ne pas les détourner de leur objectif fondamental dont le rôle exclusivement préventif consiste à éviter toute altération de la santé du travailleur du fait de leur travail, qui reste prioritaire. Sous réserve de certaines adaptations de l'application et d'une harmonisation du codage des nuisances liées aux composites de carbone, le réseau RNV3P peut devenir cet outil de veille épidémiologique dans les services de santé au travail, sur la base d'une participation volontaire des médecins du travail concernés par la surveillance de salariés exposés aux composites de carbone.

Harmoniser la démarche de prévention mise à disposition des travailleurs du secteur composites de carbone

Le rapport d'expertise de l'Afsset sur les composites de carbone fournit des éléments aidant à la réalisation de l'évaluation des risques professionnels à la charge des employeurs. Des actions de prévention appropriées doivent ensuite être mises en place sur la base :

- 1) des résultats de cette évaluation des risques professionnels ;
- 2) des hypothèses les plus pénalisantes compte tenu des incertitudes scientifiques identifiées dans l'expertise réalisée par l'Afsset, en particulier concernant le risque par inhalation associé aux procédés de fabrication (versant « particulaire » et chimique). La protection des travailleurs est prioritaire dans l'attente de nouvelles données.

La substitution des produits chimiques les plus dangereux est une priorité.

En outre, les mesures d'élimination ou de réduction des risques imposent de privilégier la protection collective.

- Les moyens d'aspiration et de filtration doivent être utilisés systématiquement. L'efficacité des moyens d'aspiration et de filtration mis en œuvre dans les industries des fibres/composites de carbone doit régulièrement être évaluée aussi bien pour les travailleurs que pour un éventuel risque de dissémination vers l'environnement extérieur.
- De plus, des équipements de protection individuelle adaptés doivent être mis en place, notamment devant le risque de dermatite clairement identifié suite à l'exposition aux constituants des composites de carbone.
- Un dispositif de surveillance médicale harmonisée des travailleurs du secteur fibres/composite de carbone doit être mis en œuvre en s'inspirant des récentes recommandations de la Haute Autorité de Santé (HAS) sur le suivi des travailleurs exposés à l'amiante.

Le rapport d'expertise collective indique des bases de réflexion à partir desquelles ces recommandations peuvent être mises en œuvre.

Mettre en place un dispositif de veille de risques émergents liés aux fibres/composites de carbone

Outre le suivi d'études complémentaires sur les différents risques liés aux fibres/composites de carbone, l'étude de filières a montré que des nanotubes de carbone pouvaient être employés

Expertise collective : synthèse et conclusions

Saisine « composites de carbone »

comme additifs dans certaines formulations de composites à base de fibres de carbone (actuellement en phase de recherche et développement).

Maisons-Alfort, le 18/02/2010

Au nom des experts du CES
« Evaluation des risques liés aux substances chimiques ».

le président du CES

Pr Michel GUERBET



Abréviations

ATEX	Atmosphères explosives
BPCO	Bronchopneumopathie chronique obstructive
CES	Comité d'experts spécialisés
CFRP	Composites renforcés par des fibres de carbone
CGT	Confédération générale du travail
CHSCT	Comité d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail
CIRC	Centre international de recherche sur le cancer
CMR	Substances classées cancérogènes, mutagènes et/ou reprotoxique par l'Union européenne
CRAM	Caisse Régionale d'Assurance Maladie
DGEBA	Diglycidyléther du bisphénol A
EFR	Explorations fonctionnelles respiratoires
FDS	Fiche de données de sécurité
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HAS	Haute Autorité de Santé
LBA	Lavage broncho-alvéolaire
MDA	Méthylène dianiline
MOCA (ou MBOCA)	4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline)
NAF	Nomenclature des Activités Françaises
OMS	Organisation mondiale de la santé
PAN	Polyacrylonitrile
PHS	Pneumopathies d'hypersensibilité
RADS	Reactive Airways Dysfunction Syndrome (syndrome d'irritation aiguë des bronches)
RNV3P	Réseau National de Vigilance et de prévention des Pathologies Professionnelles
RTM	Resin transfer molding
TD	Thermodurcissables
TP	Thermoplastiques
US-EPA	Environmental Protection Agency (agence de protection de l'environnement des Etats-Unis)
VLEP	Valeur limite d'exposition professionnelle
VEMS	Volume expiratoire maximum seconde

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les critères essentiels des matrices thermoplastiques et thermodurcissables (Gay D.,1991)....	27
Tableau 2 : Les différents procédés mis en œuvre lors de la fabrication des matériaux composites	30
Tableau 3 : Présentation de quelques pièces type d'hélicoptère en composites.	35
Tableau 5 : Classification et étiquetage de produits chimiques employés pour la fabrication des matériaux composites de carbone (hors fibres de carbone)	49
Tableau 6 : Classification et étiquetage de l'épichlorhydrine et du bisphénol A	50
Tableau 7 : Dénombrement des métiers exposés aux fibres de carbone.....	68

Liste des figures

Figure 1 : Composition générique d'un matériau composite (Bahlouli N.,2009)	19
Figure 2 : Evolution de la demande mondiale des fibres de carbone (Dupupet G.,2008)	20
Figure 3 : Descriptif de la filière des professionnels dans le champ des composites (d'après le GPIC)	21
Figure 4 : Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN (Dupupet G.,2008)	23
Figure 5 : Description du procédé de fabrication d'une fibre de carbone ex-PAN	24
Figure 6 : Illustrations de certaines formes commercialisées de fibres de carbone	26
Figure 7 : Principe du procédé de fabrication des composites carbone/carbone (Dupupet G.,2008)	31
Figure 8 : Synthèse des principaux procédés de fabrication des matériaux composites à base de fibres de carbone	32
Figure 9 : Part des composites dans la masse de structure (EADS,9 A.D.)	34
Figure 10 : Illustrations de pièces composées presque entièrement de matériaux composites à base de fibres de carbone : longeron et caisson de voilure des Airbus A400M et A380 (EADS,9 A.D.).....	34
Figure 11 : Assemblage d'un bras de multicoque océanique 60 pieds ORMA. Fabrication carbone – nid d'abeille – époxy (source Mer et Projets) (Casari P., 2008)	36
Figure 12 : Fabrication de canne à pêche par drapage étuvé (Reyne M.,1998).....	37
Figure 13 : Exemple de composite stratifié (fibres de verre et de carbone).....	38
Figure 14 : Exemple de renforcement d'une dalle de plancher (Luyckx J.,1999)	39
Figure 15 : Réaction de formation du monomère d'éther diglycidique du bisphénol A (The Dow Chemical Company, 2006)	50
Figure 16 : Emission de fibres lors de l'usinage de matériaux composites (Kauffer E., 1990)	62
Figure 17 : Fréquence cumulée pour les prélèvements individuels	66
Figure 18 : Fréquence cumulée pour les prélèvements ambiants	67
Figure 19 : Evolution des concentrations moyennes pour les prélèvements individuels	68
Figure 20 : Evolution des concentrations moyennes pour les prélèvements d'ambiance	69

1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine

1.1 Contexte

Dans un courrier en date du 16 janvier 2008, la Confédération générale du travail (CGT) saisit l'Afsset sur « la nécessité d'explorer tous les risques que peut engendrer l'utilisation massive de composites de carbone ».

Cette sollicitation fait suite à deux réunions des CHSCT¹ des sites d'Airbus et de Dassault Aviation au cours desquelles les représentants au CHSCT ont constaté une utilisation de plus en plus massive de composites à base de fibres de carbone dans l'aéronautique. Sans avoir noté d'augmentation particulière de pathologies, la CGT souhaite par cette demande contribuer à anticiper et maîtriser d'éventuels risques pour la santé des salariés.

Deux situations à risque ont été identifiées par la CGT dans le secteur de l'aéronautique : l'une portant sur la fabrication des composites de carbone, la seconde sur l'usinage de ces matériaux.

1.2 Objet de la saisine

Une réunion entre l'Afsset et la CGT s'est tenue le 16 avril 2008 afin de préciser la question sur laquelle porte la demande d'expertise.

Deux situations à risque ont été identifiées par la CGT dans le secteur de l'aéronautique :

- La première porte sur la fabrication des composites à base de fibres de carbone : l'objectif est d'identifier les dangers associés à la fabrication des fibres de carbone, à l'emploi de matrices (résines) et utilisation éventuelle de charges / additifs. Les producteurs de résines (matrices) sont exclus du champ de la présente étude.
- La seconde concerne l'usinage de ces matériaux par les transformateurs / utilisateurs des composites de carbone : des poussières peuvent être générées par les diverses opérations d'usinage effectuées sur ces matériaux.

L'Afsset a estimé nécessaire d'élargir le champ d'investigation de cette saisine, au vu des questions posées. En effet, dans l'hypothèse où la fabrication et l'usinage des composites de carbone présenteraient un risque, il est jugé opportun d'inclure dans le champ de la saisine d'autres secteurs industriels impliqués dans ces matériaux (navigation, génie civil, fabrication d'articles de sport, etc.).

Le plan de travail suivant a été adopté pour traiter ces différents points :

¹ Comité d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail.

- Réalisation d'une étude des filières permettant de préciser les applications actuelles des fibres de carbone incluses dans des composites de carbone, notamment : identification des secteurs industriels les utilisant, les différentes formes utilisées, les différents procédés mis en œuvre aussi bien pour la fabrication du matériau que sur l'ouvrage fini (usinage) ;
- Identification des dangers des fibres de carbone et des nombreuses substances chimiques employées (notamment les résines servant de matrice) ;
- Evaluation de l'exposition professionnelle aux fibres et aux poussières ;
- Revue de la littérature sur les données cliniques et épidémiologiques ;
- Discussion sur les moyens et les mesures de prévention des risques sanitaires pour les travailleurs, au vu des résultats.

1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

Pour répondre à la saisine, l'agence a sélectionné un ensemble d'experts rapporteurs de différentes disciplines (toxicologie, chimie, métrologie, hygiène industrielle, etc). Les travaux ont été rattachés au CES « Evaluation des risques liés aux substances chimiques » avec un appui du sous-groupe métrologie du CES « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel » pour traiter des questions relatives à la métrologie des fibres et poussières émises. Le Comité d'Experts Spécialisés « Evaluation des risques liés aux substances chimiques » mandate les rapporteurs pour la réalisation des travaux d'expertise.

Les experts rapporteurs ont eu l'opportunité d'assister aux nombreuses auditions d'industriels faites dans le cadre de cette saisine. Ils ont orienté les demandes de l'Afsset, interprété, commenté les résultats obtenus et apporté un regard critique sur l'expertise technique produite. Par ailleurs, les rapporteurs se sont impliqués dans la synthèse, en l'état actuel des connaissances, des éléments disponibles en matière d'évaluation du risque pour la santé des travailleurs exposés à ces matériaux composites en utilisant les informations fournies par la littérature scientifique et les données collectées au cours des différentes auditions ou extraites de bases de données.

Les travaux d'expertise des rapporteurs ont été soumis régulièrement au CES. Le rapport produit par les rapporteurs tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES.

Ces travaux sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires.

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « qualité en expertise » avec pour objectif de respecter les points suivants : compétence, indépendance, transparence, traçabilité.

2 Généralités sur les matériaux composites à base de fibres de carbone

2.1 Définition d'un matériau composite

Un matériau composite résulte d'un assemblage intime d'au moins deux corps non miscibles à structure différente dont les qualités individuelles se combinent en donnant un matériau hétérogène dont les performances globales sont améliorées. (Weiss J., Bord C., 1983)

L'intérêt d'un matériau composite est de combiner les avantages des constituants pour obtenir un matériau plus performant que les constituants pris isolément ; le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas.

Les composites « Fibres-Résine » sont les plus répandus. Ils sont constitués :

- d'une ossature conçue jusqu'à 90 % en volume de filaments appelée renfort ; c'est cette armature qui assure la tenue mécanique. Dans le cas de la présente étude il s'agit des fibres de carbone.
- d'une protection : la matrice, qui lie les fibres renforts et répartit les efforts. Elle assure la protection chimique et garantit la cohésion et l'orientation des fibres. Elle permet également de transmettre les sollicitations auxquelles sont soumises les pièces. Les composites à matrice organique (appelés également de grande diffusion), issus de matières plastiques thermodurcissables ou thermoplastiques forment l'essentiel des composites actuellement utilisés (99 %).
- de charges et additifs pouvant être inclus pour modifier les propriétés du matériau (valable uniquement pour certaines applications) (cf Figure 1).

Les matériaux ainsi obtenus sont hétérogènes et anisotropes (Berreur L., 2002).

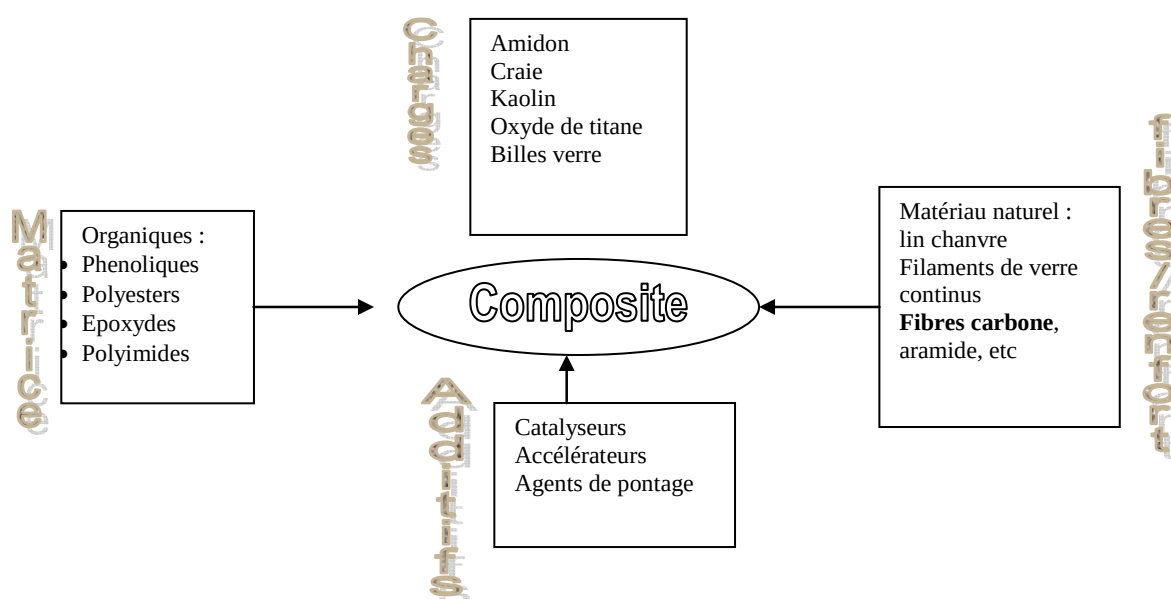


Figure 1 : Composition générique d'un matériau composite (Bahlouli N., 2009)

Les fibres, matrices et autres additifs employés sont de nature diverse. Les matériaux composites peuvent toutefois être distingués selon deux grandes familles (Eniafe-Eveillard M., 2009) :

- les matériaux de « grande diffusion » (GD), à base principalement de fibre de verre, et qui représentent 95 % des composites utilisés du fait de leur coût compatible avec une production en grande série ;
- les matériaux composites de « hautes performances » (HP), présentant des propriétés mécaniques plus élevées mais avec un coût unitaire plus important. Les matériaux composites à base de fibres de carbone se situent dans cette catégorie.

2.2 Un marché large et en constante augmentation

Le marché qui était de seulement 50 tonnes en 1975 est estimé à 60 000 tonnes en 2015. De 1975 à 1995, la principale utilisation des fibres de carbone était les équipements sportifs tels que cannes à pêche, raquettes de tennis et clubs de golf. Les utilisations dans l'aéronautique ont véritablement débuté vers 1985 avec la fabrication de pièces primaires (caisson ATR A 72 en 1987) et c'est vers 1995 que les utilisations industrielles dans des domaines variés (construction navale, génie civil, automobile...) ont vraiment pris leur essor.

En 2005, les 23 000 tonnes utilisées ont concerné :

- les équipements sportifs : 5 000 tonnes,
- l'aéronautique : 3 000 tonnes,
- les usages industriels : 15 000 tonnes.

D'ici à 2010, les plus importants développements sont attendus dans des milieux industriels variés (génie civil, automobile, construction navale, éolien, offshore pétrolier...), les besoins en aéronautique continuant à croître alors que les demandes en matériels sportifs devraient peu évoluer (cf Figure 2) (Dupupet G., 2008).

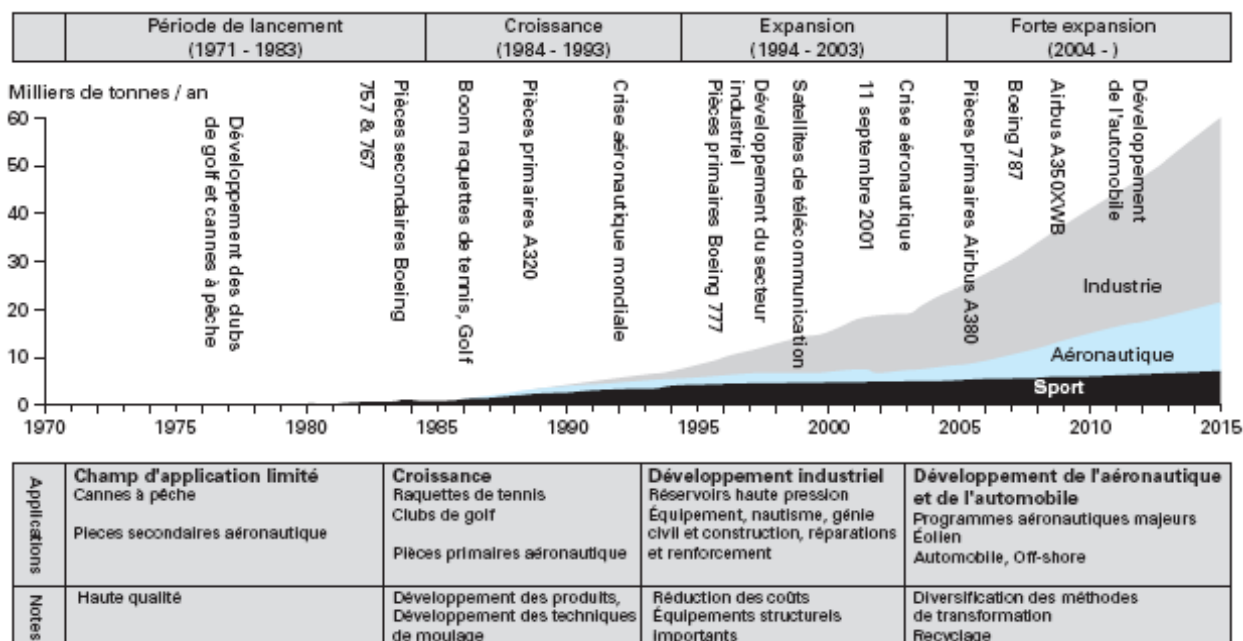


Figure 2 : Evolution de la demande mondiale des fibres de carbone (Dupupet G., 2008)

Les principaux producteurs sont les États-Unis, le Japon et le Royaume-Uni. Le prix des fibres de carbone reste relativement élevé mais il n'a cessé de diminuer avec l'augmentation des volumes de production.

2.3 Filière industrielle des composites

La filière industrielle des composites, telle qu'elle est décrite sur le site internet du GPIC (Groupement de la plasturgie industrielle et des composites) montre que tout au début de la chaîne se situent les producteurs de renfort (fibres de carbone dans cette étude), viennent par la suite les fabricants de semi-produits ensuite les transformateurs et enfin les utilisateurs (cf Figure 3).

Cette chaîne n'est pas toujours respectée puisqu'un producteur de renforts peut également être fabricant de semi-produits voire transformateur.

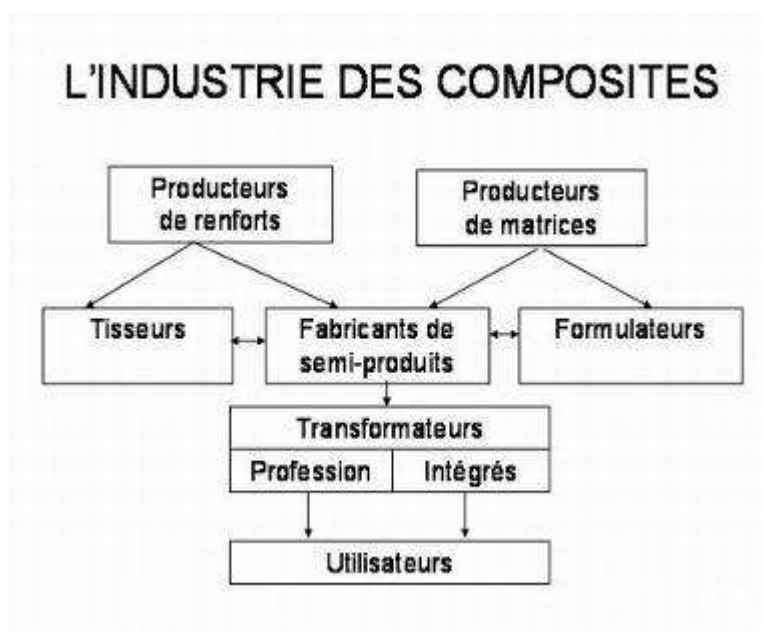


Figure 3 : Descriptif de la filière des professionnels dans le champ des composites (d'après le GPIC)

Les industriels auditionnés dans le cadre de cette expertise sont des acteurs français de cette filière, à l'exclusion des producteurs de matrices : producteur de fibres de carbone, transformateurs en matériaux composites et enfin utilisateurs de ces derniers. Cette répartition est toutefois loin d'être aussi tranchée et très souvent la production des matériaux composites se fait *in situ* par les utilisateurs.

3 Etude des filières d'utilisation et procédés mis en œuvre

3.1 Protocole de l'étude

Les informations sur la fabrication et les usages des composites à base de fibres de carbone figurant dans ce chapitre sont issues de recherches bibliographiques et de l'audition de fédérations professionnelles / industriels concernés par la fabrication et/ou l'utilisation de ces matériaux.

Les fédérations professionnelles contactées lors de l'étude sont (par ordre alphabétique) :

- La FIEV (Fédération des Industries des Equipements pour Véhicules) ;
- La FIFAS (Fédération Française des Industries du Sport et des Loisirs) ;
- La FIN (Fédération des Industries Nautiques) ;
- Le GIFAS (Groupement des Industries Françaises Aéronautiques et Spatiales) ;
- Le GPIC (Groupement de la Plasturgie Industrielle et des Composites).

Les entreprises auditionnées ou contactées lors de l'étude sont (par ordre alphabétique) :

- Airbus ;
- Carbone Lorraine Composant ;
- CRMA (filiale d'Air France) ;
- Dassault Aviation ;
- Direction générale industrielle d'Air France ;
- Eurocopter ;
- Lorima ;
- Snecma ;
- Soficar ;
- Sotira.

Soficar (groupe TORAY) est un producteur français de fibres de carbone. Les composites à base de fibres de carbone étant employés dans divers secteurs d'activité (cf chapitre 2.2), les entreprises interrogées sont du secteur aéronautique (Airbus, Dassault Aviation, Eurocopter, Snecma), automobile (Sotira) et naval (Lorima). Air France a été auditionné dans le cadre de ses activités de maintenance sur des structures comportant des composites de carbone.

3.2 Fibre de carbone

3.2.1 Procédé de fabrication

Les fibres de carbone sont des fibres synthétiques, de la famille des fibres minérales artificielles (FMA) non siliceuses. Elles sont produites à très haute température (1200°C) par trois types de procédés : carbonisation de rayonne (cellulose régénérée), de brai (goudron de houille ou résidu de pétrole) ou, le plus souvent, de polyacrylonitrile (PAN). Lorsque la pyrolyse est poursuivie (2500-3000°C), on obtient des fibres de graphite.

Les fibres de carbone de renforcement se sont développées principalement à partir de PAN (Dupupet G.,2008). En France, le seul site auditionné producteur de fibres de carbone (Soficar) produit des fibres de carbone à partir de ce précurseur (fibres de carbone ex-PAN).

Soficar, abréviation de « Société Des Fibres de Carbone », est une société de production et vente de fibres de carbone et de quelques semi-produits composites transformés. Elle est constituée de capitaux provenant à 70 % du japonais Toray et de 30 % d'Arkema et fournit 11 % de la production mondiale de fibres de carbone.

Dans cette usine, les fibres de carbone sont fabriquées à partir de polyacrylonitrile (PAN : $(CH_2-CH-CN)_n$). Elles sont d'abord oxydées, à l'air, vers 200-300°C pendant 1 à 2 heures, puis la carbonisation a lieu vers 1000-1500°C, sous atmosphère de diazote, pendant quelques minutes. Le produit obtenu, amorphe, contient 90 % de carbone et de l'ordre de 8 à 10 % d'azote, environ 1 % d'oxygène et moins de 1 % d'hydrogène. Il possède une résistance élevée (3000 à 6000 MPa) mais un faible module élastique (200 à 330 GPa) et peut être utilisé après traitement de surface.

Un traitement complémentaire de graphitisation à 2500-3000°C de très courte durée, donne des fibres, cristallisées sous forme graphite, à 99 % de carbone et possédant un module élastique élevé (350 à 600 GPa) et une résistance moindre (2000 à 5000 MPa). Afin de faciliter la liaison future des fibres avec leur matrice, un traitement d'oxydation de surface, généralement électrolytique, est réalisé.

Le principe de fabrication de ces fibres est le suivant :

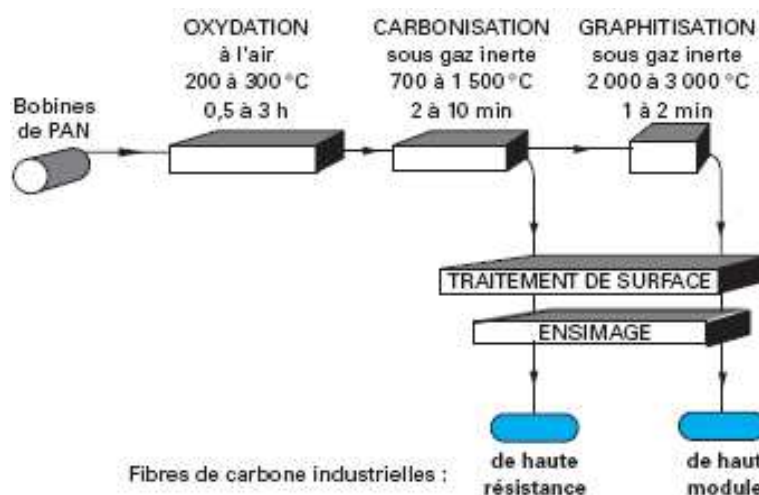


Figure 4 : Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN (Dupupet G.,2008)

Les fibres de carbone se différencient par leur taux de carbone plus ou moins élevé qui modifie les allongements et les contraintes à la rupture et les modules d'élasticité. Ainsi des fibres sont dites

« à haute résistance » HR, « à haut module » HM ou même « à très haut module » THM, ainsi que des fibres intermédiaires (Chatain M., 2001).

Ces fibres sont en outre caractérisées par leur faible densité, leur flexibilité, leurs bonnes conductivités électrique et thermique, leur tenue en température et leur inertie chimique (hors oxydation). Elles résistent à la corrosion et à l'usure, sont faciles à usiner et sont perméables aux rayons X.

Le diamètre des fibres de carbone fabriquées varie de **5 à 15 microns** (7 à 8 microns en moyenne).

Ces fibres peuvent ensuite être utilisées pour divers matériaux composites renforcés, la fabrication de matériaux de friction à usage industriel et dans la fabrication de revêtements isolants en présence de hautes températures.

Leurs limites d'utilisation sont les suivantes :

- sensibilité aux chocs (rigidité élevée et faible allongement à la rupture),
- attaque à chaud (température supérieure à 400°C) par l'oxygène de l'air et les acides oxydants,
- corrosion de type galvanique au contact des métaux et alliages.

Le schéma suivant détaille le procédé de fabrication d'une fibre de carbone ex-PAN, à partir d'une bobine de polyacrylonitrile. Les principaux effluents générés ainsi que les produits employés sont indiqués à titre indicatif.

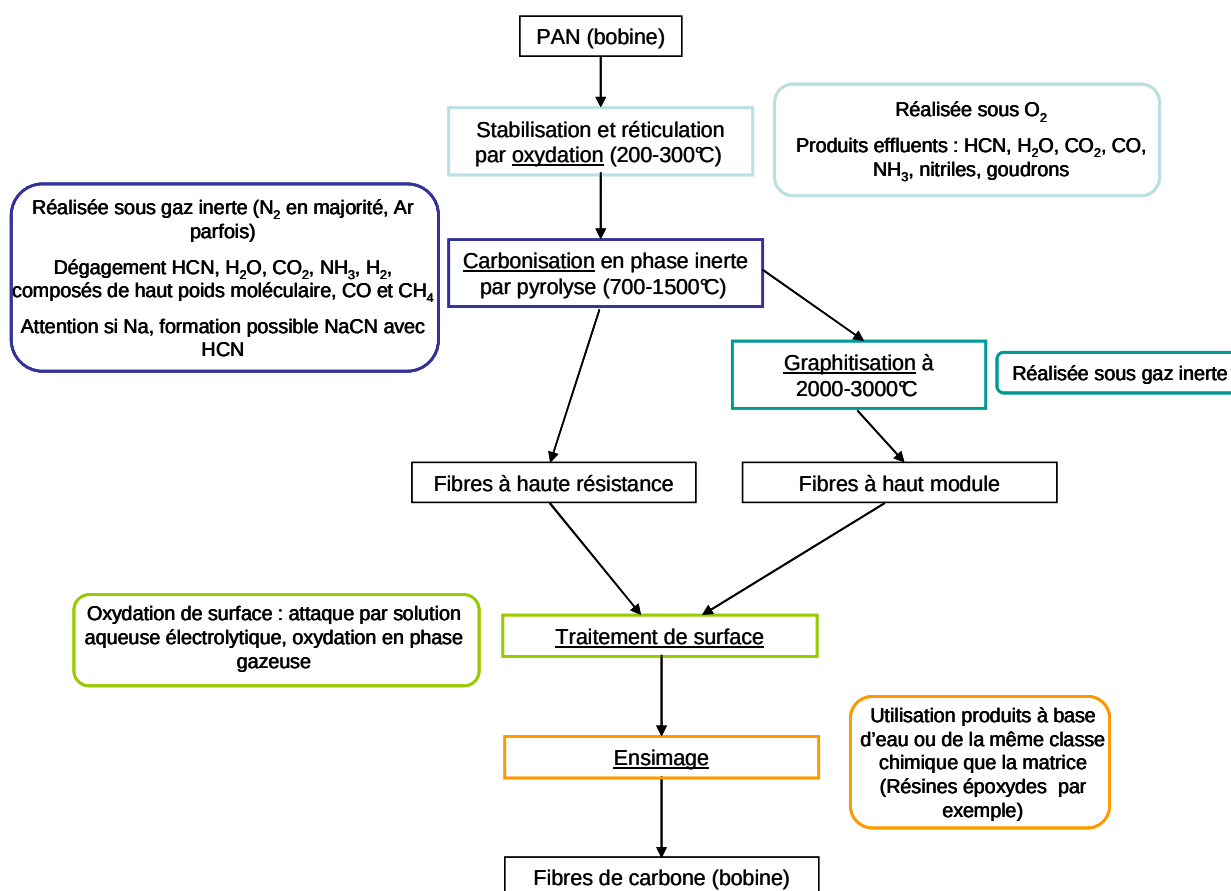
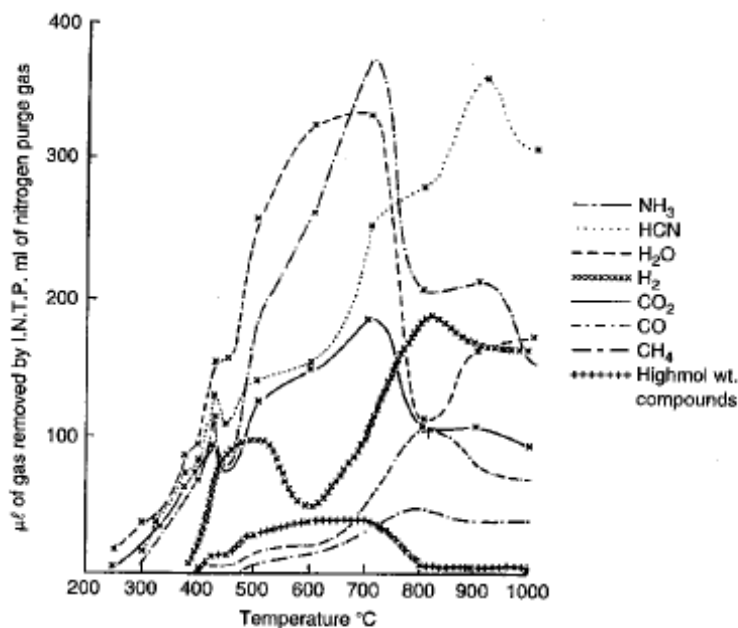


Figure 5 : Description du procédé de fabrication d'une fibre de carbone ex-PAN

Les teneurs en composés gazeux émis lors de la carbonisation évoluent en fonction de la température (cf figure ci-après).



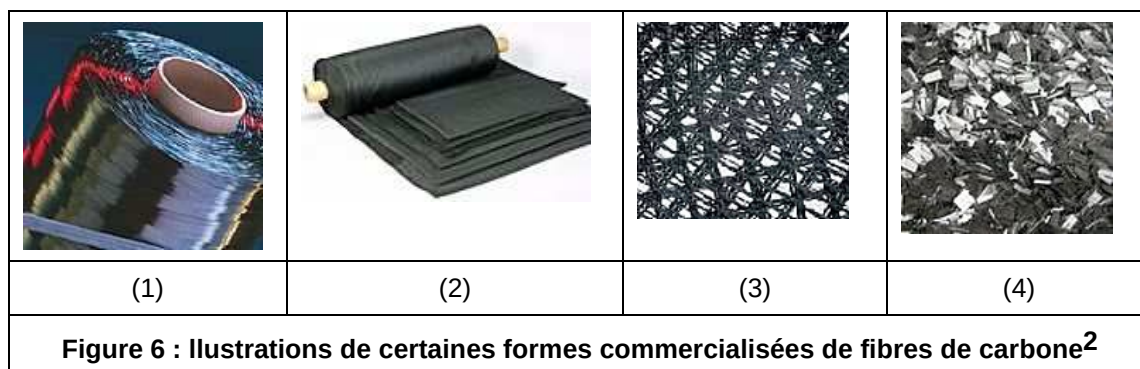
Gases evolved during the carbonization of PAN based carbon fiber from 200–1000°C. Source: Reprinted with permission from Bromley J, Gas evolution processes during the formation of carbon fibres, *Int Conf on Carbon Fibres, their Composites and Applications*, The Plastics Institute: London, 1971. Bromley J, Jackson EE, Robinson PS, *United Kingdom Atomic Energy Authority Report*, AERE R6297 Harwell, 1970. Copyright 1970, AEA Technology plc.

3.2.2 Nature des fibres de carbone employées dans la fabrication des composites

Les fibres de carbone utilisées pour la fabrication des composites peuvent se présenter différemment selon la forme et la dimension du matériau souhaité. Comme l'illustre la **Figure 6**, les fibres de carbone peuvent ainsi être :

- utilisées directement à partir d'une bobine (pour un enroulement filamentaire par exemple) (1) ;
- tressées sous forme de nappes de tissu sec (2) : les fibres sont arrangées suivant des axes qui assurent au composite les propriétés requises. Il en résulte une architecture fibreuse (3), appelée aussi « préforme », correspondant à des nappes uni ou pluridirectionnelles et selon plusieurs dimensions (2D, 3D, etc.) ;
- coupées ou broyées avant inclusion dans la matrice (4).

Pour certaines applications, les nappes de tissus sont commercialisées déjà préimprégnées par une résine.



3.3 Composites à base de fibres de carbone

3.3.1 Résines employées (matrices)

La matrice lie les fibres du renfort entre elles et assure la répartition de la contrainte.

Les matériaux composites à matrice organique sont ceux les plus répandus actuellement, l'emploi de composites à matrice métallique ou céramique restant très limité. Les matrices organiques sont obtenues à partir de polymères thermoplastiques ou thermodurcissables (résines). La résine joue le rôle d'une matrice pour lier les fibres renforts, répartir les contraintes subies, apporter la tenue chimique de la structure et donner la forme désirée au produit.

Les résines thermodurcissables (TD) associées à des fibres longues sont les plus employées actuellement, mais l'emploi de polymères thermoplastiques (TP) renforcés de fibres courtes se développe.

Il est important de bien situer les différences fondamentales de ces deux types de matrices :

- La structure des TP se présente sous forme de chaînes linéaires, qu'il faut chauffer pour les mettre en forme (les chaînes se plient alors), et les refroidir pour les fixer (les chaînes se bloquent). Cette opération est réversible.
- La structure des TD a la forme d'un réseau tridimensionnel qui se pont (double liaison de polymérisation) pour durcir en forme de façon définitive, lors d'un échauffement. La transformation est donc irréversible.

Les matrices de type TD sont les plus utilisées dans la fabrication des matériaux composites à base de fibres de carbone, qui requièrent une bonne stabilité à la température, propriété que n'apportent pas les résines TP. Les résines TD possèdent de plus une grande souplesse de formation et d'adaptabilité à l'utilisation. Il en existe plusieurs types mais celui qui est majoritaire dans l'industrie des composites et spécialement dans celle des composites de carbone est la résine époxyde. Cette dernière est très employée pour la réalisation des composites GD (grande diffusion) et HP (hautes performances). Elle résulte généralement de la polycondensation de l'épichlorhydrine avec un polyalcool ou un phénol. Dans la majorité des cas il s'agit du bisphénol A. Le bisphénol F peut également être utilisé mais son emploi est minoritaire face au bisphénol A. Cette dernière se caractérise en effet par ses propriétés mécaniques, chimiques et thermiques qui lui permettent de supporter des contraintes importantes. De plus, elles sont difficilement inflammables mais elles brûlent assez facilement si la combustion est entretenue. Elles possèdent

² Source : <http://www.directindustry.fr/fabricant-industriel/fibre-carbone-77614.html>

une bonne adhérence sur les fibres et les métaux et leur mise en oeuvre ne nécessite aucun solvant.

Tableau 1 : Les critères essentiels des matrices thermoplastiques et thermodurcissables (Gay D.,1991)

	TP thermoplastiques	TD thermodurcissables
Etat de base	Solide, prêt à l'emploi	Liquide visqueux à polymériser
Stockage matière de base	Illimité	Temps réduit
Mouillabilité des renforts	Difficile	Aisée
Moulage	Chauffage + refroidissement de fixation	Chauffage continu
Cycles	Court	Long avec la polymérisation
Caractéristiques techniques		
Tenue au choc	Moyen	Limitée
Tenue thermique	Réduite	Meilleure
Chutes et déchets	Recyclables	Définitivement perdus
Conditions de mise en œuvre	Bonne	Emanations toxiques possibles

3.3.1.1 Résines thermodurcissables

Résines époxydes :

Le terme époxyde désigne une grande variété de prépolymères comportant un ou plusieurs motifs époxydiques qui, après polycondensation avec un durcisseur, conduisant à des produits thermodurcis dont les principales applications concernent le collage et les matériaux composites (matrice époxyde avec des renforts en fibres de carbone, dans le cas de cette étude).

Mis à part des applications très particulières, ces résines sont la plupart du temps employées avec un agent de réticulation appelé durcisseur.

Un accélérateur est parfois adjoint au durcisseur pour faire démarrer la réaction.

Les premières résines apparues sur le marché étaient à base de bisphénol A et d'épichlorhydrine : il s'agit des résines époxydes DGEBA (diglycidyléther du bisphénol A). C'est de loin encore les plus répandues puisqu'elles constituent à elles seules 95 % du tonnage mondial (Bardonnnet P.,1992).

D'autres types de résines peuvent être employées, telles que les résines de bisphénol-formol (ou bisphénol F).

La **très grande variété des formulations** à base d'époxydes fait que, même en se limitant aux seules résines à base de bisphénol A, l'utilisateur a le choix entre une douzaine de durcisseurs à froid (agissant à partir de 20°C) et autant de durcisseurs à chaud (agissant à température supérieure à 80°C). La présence éventuelle d'accélérateurs ou d'adjuvants divers vient encore multiplier le nombre des combinaisons. On comprend de ce fait l'extraordinaire éventail des possibilités offertes à l'utilisateur.

Les principaux durcisseurs utilisés sont :

- Polyamines aliphatiques (exemple : triéthylènetétramine),

- Polyamino-amides,
- Polyamines aromatiques (exemples : la MDA (méthylènedianiline) et le DDS (diaminodiphénylesulfone)),
- Anhydrides d'acides.

3.3.1.2 Résines thermoplastiques

Les matrices thermoplastiques ont été employées plus tardivement notamment du fait de leur thermosensibilité qui pénalise leur utilisation comme composite à hautes performances, et sont le plus souvent associées à des fibres courtes (Chatain M.,2001).

Les matrices employées peuvent être de la famille des PEEK (polyéther éther cétone), des PPS (polyphénylène sulfide), des PEI (polyéther imide), etc.

3.3.2 Charges et additifs

Une charge désigne toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé (Centre d'animation régional en matériaux avancés (CARMA),2004).

A titre d'illustration, dans l'aéronautique, la résistance au choc des composites carbone est améliorée en ajoutant des charges (en général thermoplastiques) dans les résines époxydes utilisées comme matrice (Dupupet G.,2008).

L'ensimage

Les renforts destinés à la fabrication des composites reçoivent un ensimage. L'ensimage désigne les traitements de surface appliqués aux fibres. Il s'agit d'une dispersion aqueuse spécifique comportant un agent collant, un agent pontant et des antistatiques, permettant d'assurer différents rôles (Centre d'animation régional en matériaux avancés (CARMA),2004) :

- compatibilité de la liaison fibre - matrice ;
- cohésion interfilamentaire (raideur du fil) pour qu'il soit manipulable ;
- protection contre l'abrasion générée par la mise en œuvre (frottement contre pièces métalliques) ;
- élimination des charges électrostatiques dues aux frottements ;
- augmentation du mouillage de la fibre au cours de l'imprégnation.

L'ensimage est spécifique pour une résine et un procédé donné. Une résine de type époxyde peut être un exemple d'ensimage.

Les nanotubes de carbone

Le renfort mécanique des matériaux composites peut également être amélioré par l'incorporation de nanotubes de carbone. Leur addition dans un polymère thermoplastique ou thermodurcissable permet par ailleurs d'obtenir une bonne conductivité électrique. Si leur emploi est à l'heure actuelle essentiellement en cours de développement technologique, l'utilisation des nanotubes de carbone

en tant qu'additifs est attendu, dans un premier temps, pour la fabrication des composites à haute valeur ajoutée (articles de sport, défense, aéronautique, etc.) (Salvetat J., Poulin P., 2007). Certains articles de sport hauts de gamme sont d'ores et déjà fabriqués à partir de cette technologie : une équipe du Tour de France 2005 utilisait des vélos dont le cadre était un matériau composite contenant des nanotubes de carbone produits par Arkema³.

La présente étude ne porte toutefois pas sur les nanocomposites, dont les renforts ont une dimension inférieure ou égale à 100 nanomètres. En fonction de leur géométrie, on distingue les nanoparticules, les nanotubes et les nanofibres (diamètre inférieur à 100 nm et rapport longueur / diamètre au moins égal à 100). Des nanocomposites haute performance à base de nanotubes de carbone sont déjà utilisés dans de nombreuses applications industrielles : fabrication d'équipements sportifs ou l'aéronautique par exemple (Eniafe-Eveillard M., 2009).

3.3.3 Procédés de fabrication

Deux types de composites sont distincts :

- composite carbone / résine : la matrice est une résine thermodurcissable ou thermoplastique.
- composite carbone / carbone : la matrice est ici constituée de carbone (coke de brai, coke de résine, pyrocarbone, etc.).

3.3.3.1 Procédés de fabrication des composites carbone/résine

Les procédés de fabrication des composites carbone/résine sont nombreux. Néanmoins trois étapes essentielles sont nécessaires :

- Imprégnation des renforts (fibres de carbone) par le système résineux ;
- Mise en forme finale à la géométrie de la pièce (moulage), généralement à chaud ;
- Durcissement du système.
 - soit par polycondensation et réticulation pour les matrices thermodurcissables,
 - soit par simple refroidissement pour les matières thermoplastiques.

Parmi ces procédés, on distingue notamment (Eniafe-Eveillard M., 2009) :

- Le liquid composite molding (LCM) qui est l'appellation générique des procédés d'injection sur renfort consistant à injecter une résine thermodurcissable de faible viscosité dans un moule chaud contenant un renfort (mats ou tissus de fibres de verre). Après cuisson, on obtient une pièce aux bonnes propriétés mécaniques. Le LCM regroupe les procédés de type transfert (resin transfer molding [RTM], vacuum assisted resin transfer molding [VARTM], RTM-light, RTM-eco, vacuum assisted resin infusion [VARI]), les procédés de type transfert/infusion (continuous resin transfer molding [CRTM], liquid resin infusion [LRI], fast remotely actuated channels [FASTRAC]), ainsi que l'infusion (resin film infusion [RFI], Semi-preg).

³ Source : www.arkema.com.

- Le moulage par injection de résine (RTM) qui est un procédé de mise en forme des composites dans lequel une résine thermodurcissable, à viscosité relativement faible, est injectée à basse pression (parfois sous vide), à travers un renfort sec placé dans un moule fermé. Ses principales étapes sont : le placement du renfort fibreux dans le moule, le remplissage du moule et la polymérisation de la résine. Il présente de nombreux avantages par rapport à la technologie du préimprégné comme la possibilité de la mise en œuvre des pièces de géométrie complexe et à plusieurs fonctionnalités. Lors de l'injection de la résine, un paramètre important entre en jeu : la viscosité doit être assez faible pour pouvoir entièrement infiltrer la préforme. Quelques résines initialement utilisées pour les préimprégnés ont des viscosités plus importantes que celles utilisées lors du procédé RTM. Pour cela, le procédé d'infusion d'un film de résine (RFI) a été développé.
- L'infusion de film de résine qui est un procédé de mise en œuvre de matériaux composites en cours de développement. Il consiste à placer un film de résine en dessous d'une préforme sèche dans un moule et de comprimer l'ensemble. Il présente un important avantage par rapport au RTM, celui de l'utilisation de résine à viscosité importante, et permet le déroulement en même temps de l'infiltration, la consolidation et la cuisson.

Le tableau suivant résume les nombreux procédés qui existent pour fabriquer un matériau composite ainsi que les différentes technologies utilisées (Centre d'animation régional en matériaux avancés (CARMA), 2004).

Tableau 2 : Les différents procédés mis en œuvre lors de la fabrication des matériaux composites

Procédés	Technologies mises œuvre
Les technologies manuelles de transformation	Moulage au contact Moulage par projection simultanée
Les technologies dites en moule fermé	Moulage sous vide Moulage par injection basse pression de résine (parfois sous vide) - RTM
Les technologies pour grandes séries	Moulage par injection de compound - BMC Moulage par compression de mat préimprégné – SMC
Les autres procédés de transformation par moulage	Granulé dit TPR (thermoplastique renforcé) Plaque dite TRE (thermoplastique renforcé estampable)
Moulage par pultrusion	L'imprégnation en continu Moulage par centrifugation
L'enroulement filamentaire	/
Les procédés innovants	La technologie d'injection pour grande série (Large Injection Moulding Technology -LIMT) La technologie RIFT (Resin Infusion Processes) Un procédé RTM au lauro lactame Procédé EPM (dilatation thermique des particules thermoplastiques)

L'annexe 4 détaille ces technologies, résume leur principe, les illustre à travers des schémas et donne des renseignements sur les matières premières utilisées ainsi que leurs domaines d'application. Ces procédés ne sont pas spécifiques des composites de carbone.

Certaines pièces sont ensuite soumises à des opérations d'usinage à l'origine d'émission de poussières de nature physico-chimique variable selon la composition initiale du matériau (fragments de fibres de carbone, éclats de résine, etc.).

3.3.3.2 Procédé de fabrication des composites carbone/carbone

Les procédés classiques d'élaboration des composites carbone/carbone sont les suivants :

- Voie liquide résine ou brai : imprégnation de brais liquides ou de résines phénoliques ;
- Voie gazeuse : dépôt chimique de carbone en phase vapeur suivant des cycles successifs comportant le craquage thermique d'un hydrocarbure léger (méthane par exemple) et un écroûtage.

Le principe de ces procédés est représenté Figure 7.

Les fibres de carbone utilisées dans ces procédés subissent parfois une opération appelée aiguilletage, lorsque l'objectif est de réaliser des textures en trois dimensions de forte épaisseur. Dans cette situation les fibres sont d'abord perforées sur plusieurs couches pour les solidariser entre elles par désorganisation des fibrilles.

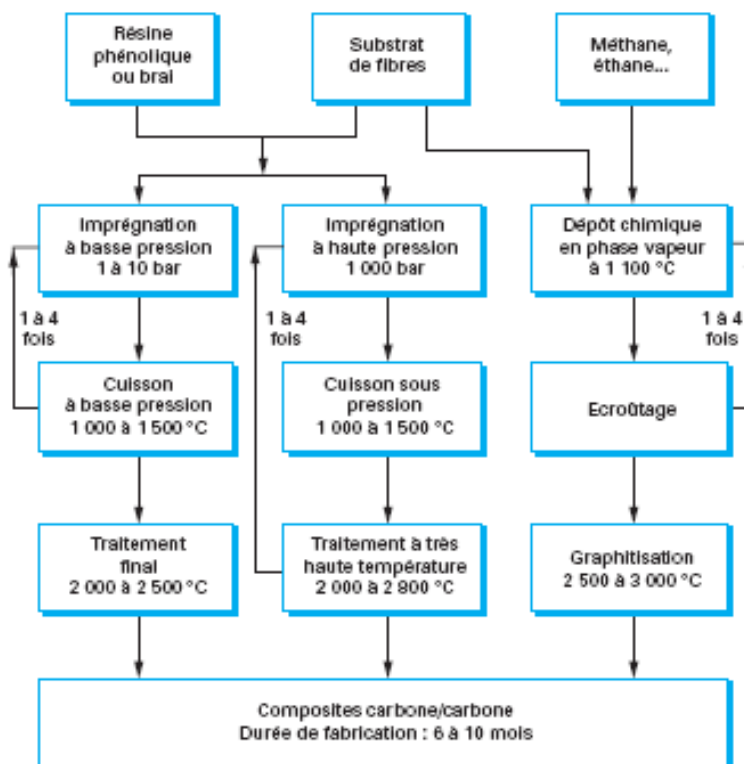


Figure 7 : Principe du procédé de fabrication des composites carbone/carbone (Dupupet G., 2008)

Les exemples d'applications des matériaux composites en carbone/carbone sont variés (Abbé F., 2009) :

- Disques de freins (aéronautique, formule 1) ;
- Propulsion : cols de tuyères, divergents, ... (défense, spatial, aéronautique) ;
- Applications industrielles dans les secteurs suivants : traitement thermique, sidérurgie, nucléaire, observation/optique, chimie (captage du CO₂, électrolyse du fluor...), semiconducteur / photovoltaïque, applications techniques dans le secteur des énergies durables.

3.3.3.3 Synthèse

La figure suivante synthétise les principaux procédés de fabrication des matériaux composites à base de fibres de carbone.

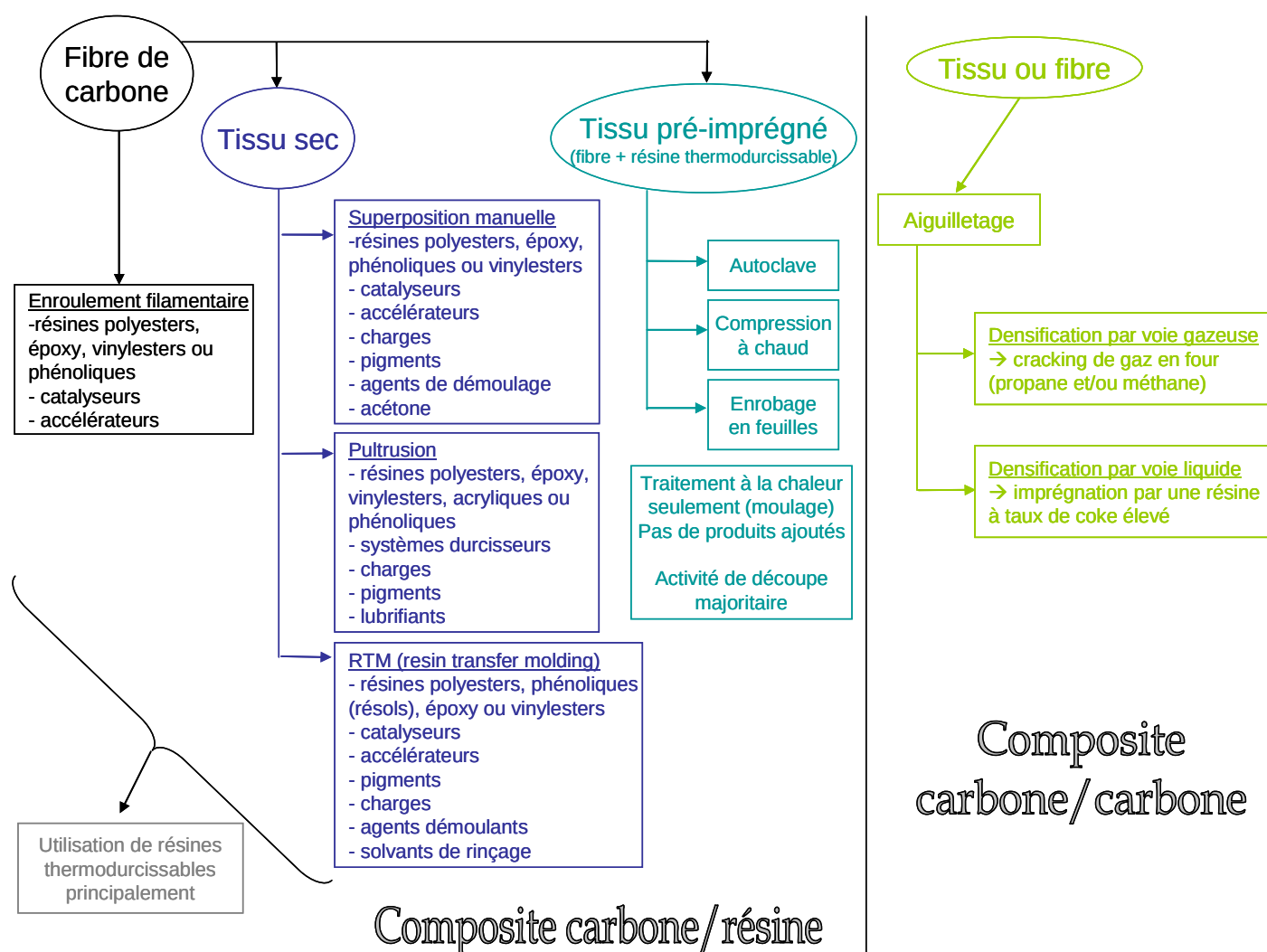


Figure 8 : Synthèse des principaux procédés de fabrication des matériaux composites à base de fibres de carbone

3.4 Secteurs industriels utilisateurs

3.4.1 Aéronautique et espace

3.4.1.1 Aviation

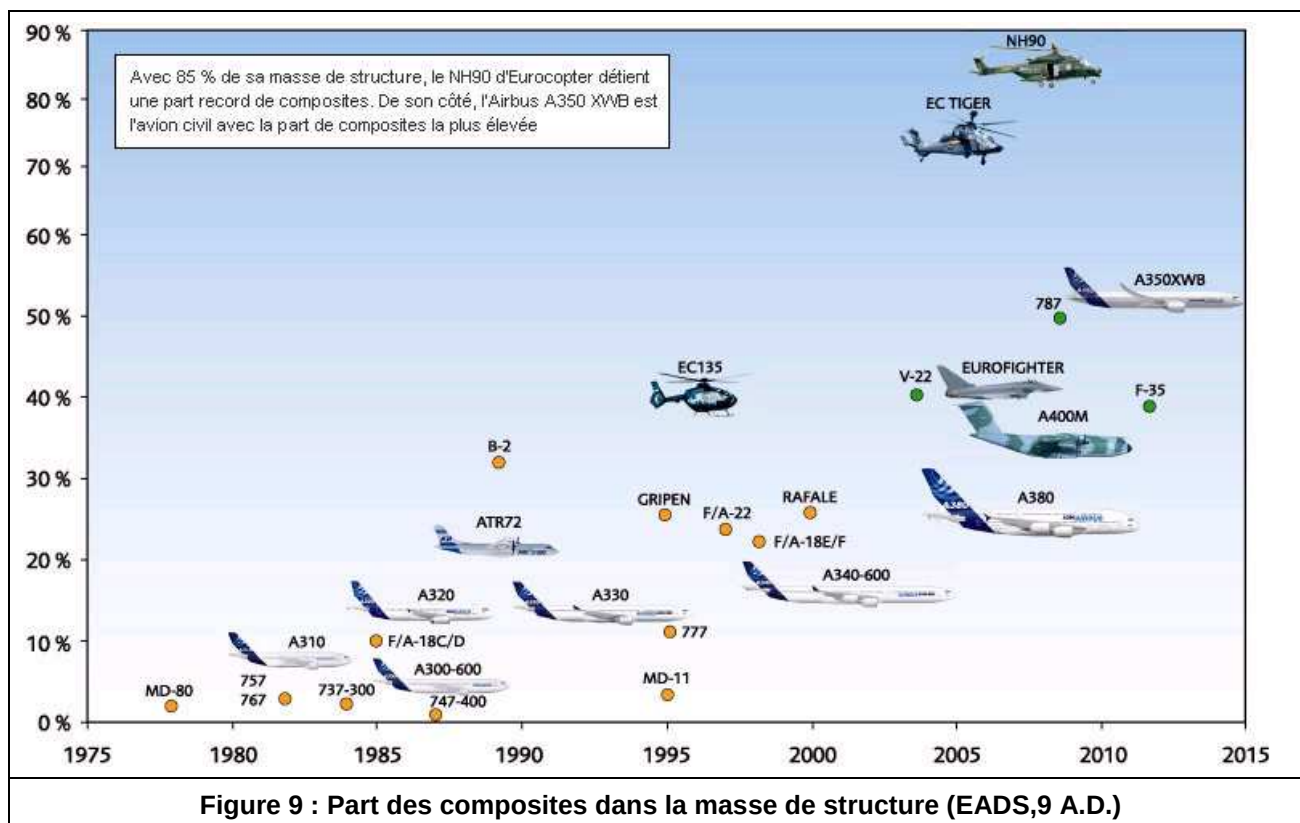
Sur les avions commerciaux, les premiers appareils produits industriellement en grande série utilisaient essentiellement des alliages d'aluminium, de l'acier et du titane. Aujourd'hui, les avions commerciaux les plus récents utilisent en masse encore 54 % d'alliage d'aluminium, mais 20 % de matériaux composites ont été introduits dans la structure.

La principale motivation d'utilisation des matériaux composites pour la réalisation de structures sur les produits aéronautiques est essentiellement le gain de masse apporté tout en conservant d'excellentes caractéristiques mécaniques.

Les premières applications des composites renforcés avec des fibres de carbone sont apparues au début des années 1970 avec des pièces secondaires comme les portes de nacelles sur le Vautour, ou des parties mobiles de voilure sur Concorde. L'utilisation intensive du carbone comme fibre de renfort sur les composites pour avions civils débute dans la fin des années 1970 avec les aérofreins et les bielles de support plancher sur Airbus A310. À la fin des années 1980, les composites à base de fibres de carbone ont été introduits pour la première fois en production sur une voilure d'avions civils ATR72, avion de transport d'une capacité de 70 personnes (Cinquin J., 2002).

Les matériaux composites occupent une place de plus en plus importante dans la construction d'avions, d'hélicoptères, de missiles, de lanceurs et de satellites, avec, en tête, les composites renforcés par des fibres de carbone (CFRP), dont la masse est composée à 60 % de fibres et à 40 % de résine (EADS, 9 A.D.).

La fabrication de composants d'avion en CFRP fait appel à plusieurs technologies. La découpe suivie de la superposition de bandes de fibres de carbone trempées dans la résine est le procédé le plus courant. Le composant est ensuite comprimé et durci en autoclave à température élevée. Un autre procédé très fréquent est la mise en forme des fibres dans un moule ou par couture et tressage. Les fibres ainsi formées sont ensuite soumises à un processus d'infiltration de la résine. Certains de ces procédés prévoient un durcissement sous vide à température ambiante.



L'Airbus A380 est le premier avion commercial doté d'un caisson central de voilure construit presque entièrement en CFRP. Cet élément important de la structure primaire de l'avion permet de fixer la voilure sur le fuselage. Malgré une épaisseur atteignant par endroits 4 centimètres, l'utilisation de ce type de matériaux a permis de gagner une masse de 1,5 tonnes.

Environ 40 % des éléments de structure de l'A380 sont en CFRP de dernière génération ou en matériaux métalliques évolués.

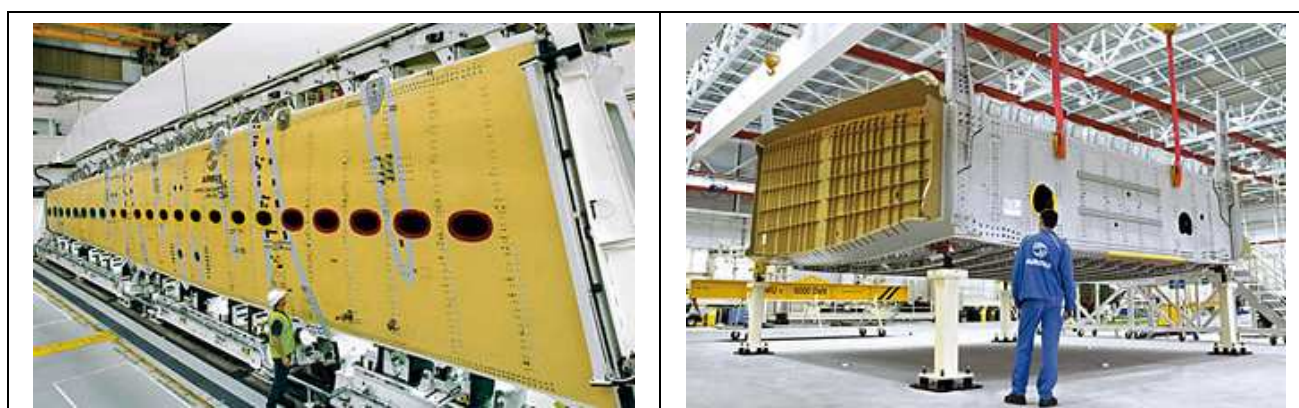


Figure 10 : Illustrations de pièces composées presque entièrement de matériaux composites à base de fibres de carbone : longeron et caisson de voilure des Airbus A400M et A380 (EADS,9 A.D.)

3.4.1.2 Hélicoptères

Les hélicoptères sont constitués de 25 à 30 % de composites pour les hélicoptères civils ; cette proportion peut atteindre 85 % pour le modèle NH 90 d'Eurocopter (cf Figure 9). Dès les années 1960, les composites ont été utilisés pour la réalisation des pales : fibres de verre et de carbone dans une résine époxyde. D'autres pièces sont présentées à titre d'illustration dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Présentation de quelques pièces type d'hélicoptère en composites.

Pièce	Matériau fibres/résine
Empennage horizontal	Carbone/époxyde
Dérive fenestron	Aramide-carbone/ époxyde
Dérive empennage	Carbone/époxyde
Planchers	Aramide-carbone/ époxyde
Verrière	Aramide-carbone/ époxyde
Pales	Verre-carbone/ époxyde

3.4.1.3 Espace

Les premières pièces composites sont introduites sur les satellites dans la fin des années 1970. Les matériaux utilisés sont essentiellement des fibres de carbone haut module avec résine époxyde. Des fibres de carbone classiques haute résistance sont aussi utilisées pour certaines pièces :

- les armatures des panneaux solaires sont en général constituées de composites à partir de fibres de carbone avec des matrices cyanates ou époxydes ;
- les structures tubulaires sont fabriquées à partir de fibres de carbone dans une résine époxyde ou bismaléimide ;
- les réflecteurs d'antenne comportent également des fibres de carbone dans une matrice époxyde ou cyanate (Cinquin J.,2002).

D'autres matériaux composites sont ou seront employés dans la construction de moteurs de fusées et de satellites : les composites à base de fibres céramiques. C'est le cas, par exemple, des chambres de combustion à tuyères expansives en carbure de silicium renforcé en fibres de carbone (C/SiC), actuellement en cours de développement (EADS,9 A.D.). Ce procédé dit de silicisation liquide consiste à infiltrer du silicium en fusion dans le composant en fibres de carbone tressées où il réagit avec le carbone matriciel intégré auparavant dans la structure des fibres pour se transformer en carbure de silicium.

Chez EADS, la programmation de la fabrication de carbure de silicium renforcé en fibres de carbone s'accompagne du développement d'autres composites céramiques, notamment dans la production de plaques de freins automobiles.

3.4.2 Construction navale

Les utilisations des composites de carbone dans le secteur nautique représentent une part minoritaire : la fibre de verre est majoritaire. Les coques et mats en carbone sont hauts de gamme et se retrouvent plutôt sur des bateaux de compétition ou des bateaux de plaisance haut de gamme.

Les matériaux utilisés pour la fabrication des voiliers de compétition sont proches de ceux utilisés en aéronautique (structure sandwich, nid d'abeille et composite carbone) : différents éléments du bateau (mâts, coques, quille, etc.) peuvent être constitués de composites à base de fibres de carbone et résines époxydes (cf illustration Figure 11). Ces fibres sont fournies, soit sous forme de nappes sèches imprégnées, pendant la fabrication, de la structure par voie humide, infusion ou enroulement filamentaire, soit sous forme de préimprégné. Ces derniers sont transformés, soit au four sous vide, soit en autoclave (Casari P., 2008). Il y a peu d'usinage mais plutôt du moulage.



Figure 11 : Assemblage d'un bras de multicoque océanique 60 pieds ORMA. Fabrication carbone – nid d'abeille – époxy (source Mer et Projets) (Casari P., 2008)

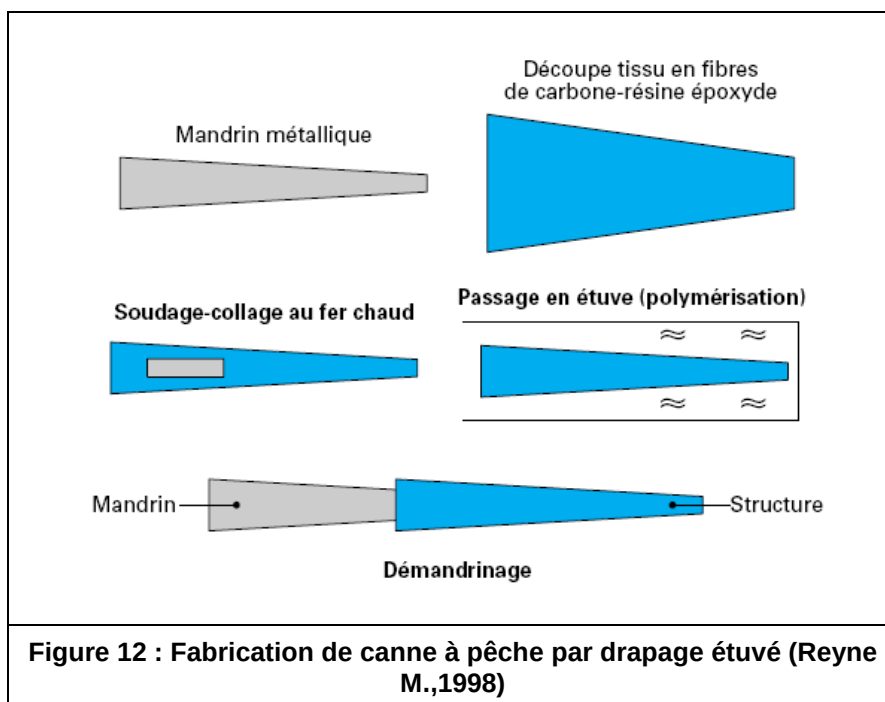
Outre le prix, un inconvénient possible de ce type de matériau est leur « musicalité » (résonance des coques par exemple).

D'après la Fédération des Industries Nautiques (FIN), en 2006, sur les 2600 bateaux à voile produits en France seule une trentaine contenait du carbone.

3.4.3 Sports et loisirs

Ce secteur d'activité est pratiquement le seul où l'on emploie des composites de hautes performances (HP) pour des articles de très grande consommation (cannes à pêche, raquettes, skis...). Les renforts employés sont des fibres de verre ou de carbone, les fibres de carbone associées à une matrice époxyde étant plutôt utilisées pour les matériels utilisés en compétition (Reyne M., 1998).

Plusieurs produits sont fabriqués par drapage spécifique par roulage sur un mandrin de forme adaptée. Les cannes à pêche sont fabriquées à partir d'un renfort en tissu de carbone préimprégné de résine époxyde qui sera découpé en forme de trapèze correspondant au développement du tronc de cône de l'élément de canne (cf Figure 12). D'autres produits sont fabriqués par le même procédé ou par des techniques voisines : clubs de golf (à l'origine de l'utilisation des fibres de carbone au Japon), cadres de vélos de course, etc.



La fédération française des industries du sport et des loisirs (FIFAS) indique que, selon une marque de raquettes (tennis et squash), il n'existerait aucune production de ce type de produits en France (la délocalisation de la production de ces types de matériels en Asie du Sud-Est date d'une vingtaine d'années). Les composites de carbone sont employés couramment dans ce type de matériel, en raison de leur bon rapport poids/performance et ce depuis la fin des années 1980. Le pourcentage massique des fibres de carbone contenues dans chaque composite représente 47 à 63 %.

La fabrication de skis de compétition met en œuvre également des stratifiés composés de fibres de verre et de carbone associées à une matrice époxyde (cf Figure 13), pour un volume de production en France très faible d'après un fabricant adhérent de la FIFAS.



Figure 13 : Exemple de composite stratifié (fibres de verre et de carbone)

3.4.4 Automobile

Les matériaux composites à matrices thermoplastiques ou thermodurcissables renforcées par des fibres, généralement de verre, ont fait leur apparition dans l'automobile durant les années 1960-1970. Même s'ils sont aujourd'hui utilisés presque exclusivement pour satisfaire certaines fonctions, leur taux d'utilisation ne dépasse pas 10 à 15 % selon les véhicules (Giocosa A.,1999).

SOTIRA (SOciété de Transformation Industrielle de Résines Armées), contactée sur les conseils de la FIEV, produit des pièces de plastique renforcées en fibres de verre ou en fibres de carbone pour l'industrie automobile. La fibre de carbone a été introduite à la fin des années 1990 pour la formation de cabine de camions (matrice de type époxyde). La même technique (carbone/époxyde) a été ensuite utilisée pour la carrosserie et le châssis des voitures haut de gamme. Un procédé lié au très haut de gamme (voiture de compétition) utilise également des composites carbone/carbone.

Les matériaux composites sont très utilisés pour la fabrication de véhicules de compétition, la Formule 1 étant au premier plan : les éléments de carrosserie, caractérisées par leur légèreté et leur aérodynamisme, sont constitués entre autres de composites de carbone. Les freins haute performance sont par ailleurs constitués de composites carbone/carbone.

A noter que de tels matériaux sont également utilisés pour la pratique du « tuning » ou préparation automobile visant à modifier un véhicule de série pour des raisons de performance et/ou d'esthétique.

3.4.5 Génie civil

Les fibres de carbone possèdent un ensemble de propriétés physiques ou mécaniques qui en font un matériau de renforcement de toute première qualité dans certaines applications liées au bâtiment et aux ouvrages de génie civil. Plusieurs procédés de renforcements sont apparus au cours de ces dix dernières années. Les principaux utilisent directement les fibres de carbone sous forme de fil continu et d'autres font appel à un semi-produit plus ou moins sophistiqué, tel que : les tissus secs, les tissus préimprégnés ou des produits pultrudés (Luyckx J.,1999) :

- Fibres sèches : les bobines sont placées sur un dévidoir qui peut se mettre en mouvement dans deux directions (rotation autour de la structure à différentes hauteurs). Lorsque l'ensemble se met en mouvement, les mèches de carbone sont extraites des bobines et

elles sont déposées automatiquement par enroulement autour du support à renforcer, préalablement enduit d'une résine. Après le dépôt des fibres de carbone, une couche de fermeture de résine assure la cohésion de l'ensemble. Ce procédé de renforcement est donc naturellement limité aux colonnes ou aux pylônes.

- Tissus secs : le renforcement de structures à partir d'un tissu sec tissé uni ou multidirectionnel se fait directement par la pose de ce dernier sur une couche de résine qui recouvre l'élément à renforcer et qui sert de liant. Après marouflage, une couche de résine de fermeture permet de parfaire l'impregnation.
- Tissus préimprégnés : la souplesse du tissu préimprégné permet la pose de renforcements sur pratiquement n'importe quel type de surface. Cependant, l'utilisation d'un préimprégné nécessite toujours une phase de conservation à très basse température et une phase de remontée en température avant la pose, qui sont difficiles à gérer sur des chantiers de travaux publics.

L'utilisation principale des composites de carbone se retrouve dans la réhabilitation des ouvrages d'art et des bâtiments. C'est le cas notamment au Japon où le risque sismique est important. En France, ces applications industrielles se sont développées à partir de 1996 à partir de plats pultrudés ou de tissus de fibres de carbone (cf illustration Figure 14).



Figure 14 : Exemple de renforcement d'une dalle de plancher (Luyckx J.,1999)

Ces matériaux servent également à la fabrication de câbles « de précontrainte » servant notamment à la construction de ponts suspendus ou à haubans.

3.4.6 Autres applications industrielles

Les matériaux composites à base de fibres de carbone sont également retrouvés dans de nombreuses autres applications industrielles, telles que la fabrication de :

- réservoirs haute pression : fabriqués par enroulement filamentaire ou tressage selon leur géométrie, leurs applications sont multiples (stockage de gaz, réservoirs de carburant, traitement des eaux, etc.) (Krawczak P.,2002) ;
- pales d'éolienne (carbone-époxyde ou verre-carbone-époxyde) ;
- biomatériaux/prothèses ;
- divers équipements haut de gamme très variés (téléphone portable, ordinateur, lunettes de soleil, etc.) ;
- etc.

4 Identification des dangers

4.1 Toxicité des fibres de carbone

4.1.1 Données physico-chimiques

Les diamètres nominaux des fibres⁴ de carbone ou de graphite se situent entre 5 et 8 µm mais une proportion du produit (maximum 25%) peut être constituée de fibres de diamètre inférieur à 3 µm et d'une longueur inférieure à 80 µm (Petit Moussailly S., 2002). De plus, sous l'effet de manipulations d'usinage, certaines de ces fibres pourraient se scinder longitudinalement en microfibrilles plus fines ; de même, l'incinération pourrait entraîner une réduction du diamètre des fibres. Lors des phases de ponçage et de sciage, il y aurait rupture longitudinale et transversale des fibres entraînant une diminution du diamètre initial et un raccourcissement de la longueur (Lauwerys R., 2007; Petit Moussailly S., 2002). Ces fibres sont pratiquement insolubles dans les milieux biologiques et donc probablement biopersistantes.

4.1.2 Eléments généraux de toxicité des fibres

D'après les données de la littérature, obtenues essentiellement avec les fibres minérales, la pathogénicité des fibres dépend de caractéristiques physiques, chimiques et physico-chimiques. Les mécanismes d'action sont liés notamment à leur forme ou à leur dimension (longueur, diamètre, rapport longueur/diamètre), leur composition chimique, des mécanismes d'épuration des voies aériennes et des réactions inflammatoires induites par les mécanismes de défense de l'hôte (en particulier des macrophages).

Ainsi la toxicité des fibres est conditionnée par plusieurs paramètres (Maxim L.D., 2002) :

- Le caractère inhalable des fibres est défini par leur taille⁵ : les fibres de diamètre inférieur à 3 µm pénètrent dans le poumon profond (alvéoles pulmonaires), au dessus de 8 µm elles sont dites non inhalables. Ainsi, une fois déposées dans l'arbre broncho-pulmonaire, les fibres peuvent atteindre l'alvéole pulmonaire et migrer vers d'autres localisations telles que la plèvre.
- L'élimination des fibres est un facteur susceptible de moduler la toxicité, en diminuant la dose en rétention ; au niveau du poumon, elle est assurée de manière physique par l'ascenseur muco-ciliaire et par la phagocytose des macrophages. La longueur des fibres peut conditionner l'efficacité des systèmes d'épuration. En effet, les macrophages sont des cellules d'un diamètre d'environ 20 µm, chez l'Homme, et l'internalisation de particules d'une dimension supérieure est difficile, donnant lieu parfois à une phagocytose incomplète. En revanche, les particules de plus

⁴ Une fibre est définie comme une particule ayant un rapport Longueur/Diamètre ≥ 3 (aspect ratio) à bords parallèles. Le rapport L/d ≥ 3 est essentiellement basé sur un consensus établi par les hygiénistes. Les minéralogistes préfèrent souvent utiliser un rapport 5, voire 10, pour définir une structure fibreuse.

⁵ Les dimensions des particules conditionnent leur dépôt dans les voies aériennes. Pour pouvoir être déposées dans le poumon, les particules doivent avoir un diamètre aérodynamique équivalent inférieur à 5 µm. L'OMS a défini les dimensions des fibres correspondant à ces critères comme étant « toute particule solide, naturelle ou artificielle, allongée à bords parallèles ayant une longueur supérieure à 5 µm, un diamètre inférieur à 3 µm et un rapport longueur / diamètre supérieur à 3 ».

petites dimensions peuvent être internalisées et éliminées selon le mécanisme d'épuration mucociliaire. Les fibres peuvent aussi être éliminées du poumon par des phénomènes de translocation vers la plèvre (phénomène décrit par exemple pour les fibres d'amiante et les fibres céramiques réfractaires).

- La solubilité des fibres est aussi un paramètre à prendre en compte dans la rétention des fibres dans l'organisme. Elle est dépendante de la composition chimique de la fibre et de la nature du milieu dans lequel elle se trouve ; des tests de dissolution in vitro, dans certaines conditions de pH peuvent fournir des indications sur la stabilité potentielle de ces fibres en milieu biologique.

Le concept de surcharge pulmonaire a été développé par certains auteurs ; au dessus d'une certaine quantité de particules déposées dans les poumons, les mécanismes physiologiques d'épuration seraient dépassés ; dans ces conditions, même les particules jugées comme inertes (certaines catégories d'oxyde de titane par exemple) pourraient exercer une action délétère sur le poumon par l'intermédiaire de mécanismes inflammatoires. De plus, lors d'une exposition concomitante aux particules et aux fibres, l'épuration des fibres pourrait ainsi être réduite en cas de surcharge pulmonaire (Bernstein D.M., 2007; Tran C.L., 1997).

Le concept de biopersistance des fibres a été développé pour avoir un élément d'orientation sur la toxicité des fibres par l'intermédiaire d'un paramètre facilement mesurable. Cette biopersistance correspond la plupart du temps à la demi-vie d'élimination des fibres établie à partir d'études in vivo à court terme. Cependant, l'interprétation de ces demi-vies d'élimination est délicate même si elles peuvent avoir des conséquences réglementaires dans certains cas⁶ (Maxim L.D., 2002; Moolgavkar S.H., 2001).

Pour les fibres de carbone, il a été recherché des points de comparaison par rapport aux autres types de fibres, la littérature étant assez pauvre en études spécifiques de la toxicité des fibres de carbone. Ainsi des études de biopersistance ont été menées chez l'animal (Bellmann B., 2003; Oberdörster G., 2002) ; les demi-vies des fibres de carbone en fonction de leur longueur ont été calculées après inhalation chez le rat (Heinrich U., Bellmann B., 2003) : voir résultats de l'étude de biopersistance sur 90 jours après inhalation (Smith P.A., Teichert U., 2001) et subchronique dans les parties correspondantes (Heinrich U., Bellmann B., 2003).

4.1.3 Etudes expérimentales chez l'animal et in vitro

Bien que l'on dispose de peu d'études chez l'animal sur la toxicité potentielle des fibres de carbone, un certain nombre de travaux ont été réalisés, et permettent de tirer quelques informations sur les effets de ces fibres. Les annexes 5 et 6 résument les conditions expérimentales et les résultats de ces études.

Nos recherches bibliographiques ont permis d'analyser quatre études dans lesquelles les animaux étaient exposés par inhalation, et trois études où ils étaient exposés par injection intratrachéale. Ces études sont destinées à déterminer des effets à court ou moyen terme et à évaluer la biopersistance des fibres ; elles ne permettent pas d'évaluer un effet cancérigène (délai d'exposition et/ou délai post-exposition trop courts).

⁶ Pour illustration, dans les guidelines de l'EU concernant la biopersistance des fibres de silicate vitreuses artificielles (European Joint Research Centre, 1999), une demi-vie des fibres de longueur supérieure à 20 µm, inférieure à 10 jours, dans une étude d'inhalation, ou à 40 jours dans une étude par injection intratrachéale, les classe dans les fibres non cancérigènes.

4.1.3.1 Etudes par inhalation

Par inhalation, 2 espèces ont été exposées : cochon d'inde et rat. On note une hétérogénéité dans le type de matériau utilisé, la durée d'exposition des animaux et le délai d'observation post-exposition. L'étude de Holt et Horne est difficile à interpréter puisque d'autres fibres sont présentes dans l'aérosol. Toutefois, cette étude montre un dépôt de fibres de carbone dans le poumon de cochon d'inde, détecté précocement et persistant jusqu'à 4 mois après le début de l'exposition (limite de l'étude), avec présence de fibres d'une longueur supérieure à 10 µm pour la durée d'exposition la plus longue (Holt P.F., Horne M., 1978). L'étude de Owen et al. a été réalisée chez le rat. La distribution granulométrique des fibres de l'échantillon n'est pas donnée, mais le diamètre moyen est élevé (7 µm). Les points à noter sont la présence de fibres dans les macrophages, témoignant d'une phagocytose. Les auteurs notent une coloration noire au niveau de la queue, suggérant une distribution systémique des particules de carbone, voire une migration transcutanée (les animaux étaient exposés en chambre d'inhalation) (Owen P.E., 1986). Une étude à plus long terme a été effectuée par Waritz et al., avec un échantillon contenant des fibres de dimensions inhalables. Ces auteurs n'ont pas observé d'effet physio-pathologique notoire. Une rétention des fibres dans la cavité nasale est décrite, ainsi que des particules non fibreuses dans les ganglions lymphatiques (Waritz R.S., 1998).

Deux études ont été destinées spécifiquement à la détermination de la biopersistence des fibres de carbone et des particules non fibreuses dans le poumon. Dans une pré-étude à une étude de toxicologie subchronique (Smith P.A., Teichert U., 2001) (voir annexe 5), des rats ont été exposés 6 heures par jour, pendant 5 jours, à des fibres de longueur moyenne de 6,74 µm et diamètre moyen de 0,92 µm (moyennes géométriques). Les cinétiques de mesure de la charge pulmonaire en fibres ont permis de calculer une demi-vie comprise entre 100 et 107 jours pour des fibres de longueur supérieure à 20 µm. Ces valeurs étaient de 46 jours pour les fibres de longueur comprise entre 15 et 20 µm, 47 jours pour les fibres plus petites que 5 µm et 60 jours pour les particules non fibreuses. Les auteurs rapportent que, « en raison de la faible solubilité des fibres de carbone, la demi-vie aurait dû être très longue ; un phénomène de cassure diminuerait la demi-vie à 107 jours pour les fibres supérieures à 20 µm ».

Une autre étude non publiée d'inhalation subchronique chez le rat (Heinrich U., Bellmann B., 2003) (annexe 5) a exposé des rats 6 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant 3 mois, à des doses croissantes de fibres de carbone (0, 15, 50 et 150 fibres/ml), de diamètre géométrique moyen $0,92 \pm 1,77$ µm. Cette exposition a été suivie d'une période d'observation allant jusqu'à 3 mois. Outre les mesures de la biopersistence des fibres, des analyses de liquide de lavage broncho-alvéolaire (LBA) et des études histopathologiques ont été effectuées. La demi-vie des fibres supérieures à 20 µm de long était infinie à la dose maximale d'exposition ; de 600 jours pour la dose intermédiaire et de 250 jours pour la dose faible. Sur le plan biologique, les divers marqueurs d'inflammation et de prolifération cellulaire étaient augmentés de manière dose-dépendante, et ces effets persistaient à la fin de la période d'observation. Les fibres de carbone induisaient également une augmentation dose-dépendante de la prolifération des cellules des bronchioles terminales, du parenchyme pulmonaire et de la plèvre. Ces observations sont en accord avec l'hyperplasie broncho-alvéolaire observée. Les auteurs ont constaté par ailleurs la présence de micro granulomes et de fibrose chez presque tous les animaux et à tous les temps. Dans ce rapport, les auteurs comparent ces résultats à ceux obtenus dans leur institut, dans des conditions similaires, avec d'autres types de fibres (Bellmann B., 2003) (microfibres E glass, laine de verre MMFV21 et des fibres biosolubles de Calcium-Magnésium-Silicate ou CMS). Pour résumer, les effets des fibres de carbone sont généralement moindres que ceux des fibres CMS; l'inflammation est inférieure à celle des autres fibres, mais l'hyperplasie broncho-alvéolaire est supérieure à celle produite par les fibres de E glass. Les auteurs notent aussi que l'augmentation de la prolifération des cellules des bronchioles terminales est significativement supérieure à celle provoquée par les fibres E glass ou MMFV21.

4.1.3.2 Etudes animales par d'autres voies d'administration

D'autres études ont été effectuées en exposant les animaux par injection intratrachéale. Il s'agissait de travaux réalisés chez le rat, avec un délai d'observation post-exposition de 1 mois. Les auteurs ont déterminé la composition cellulaire et protéique du LBA et/ou ont réalisé une analyse histopathologique. Concernant la composition du LBA, une augmentation du nombre de cellules, associée au recrutement de polynucléaires et de lymphocytes, témoignant d'un effet inflammatoire a été notée (Martin T.R., 1989). En revanche, une autre équipe n'a pas observé de différence par rapport aux animaux contrôles, mais ces auteurs ont noté la présence de fibres dans les macrophages (Zhang Z., 2001). Les différences pourraient être liées aux différences de dimensions des particules ou à la dose utilisée par Zhang et al., 10 fois plus élevée que celle injectée par Martin et al.. En effet, des doses trop importantes, injectées par voie intratrachéale, peuvent donner lieu à une expulsion à une régurgitation d'une partie de la charge.

Une publication a également montré un effet inflammatoire, associé à la présence de discrets nodules fibrotiques (Luchtel D.L., 1989). Dans cette étude, il s'agissait d'échantillons de composite; il est donc difficile de différencier l'effet des fibres de celui de la matrice. De plus, ces échantillons comportaient une majorité de particules non fibreuses.

Une étude à plus long terme chez des rats présentée lors d'un congrès (Parnell M.,1987) a été rapportée dans une synthèse de l'US EPA (Vu V.,1988). Une absence de tumeurs était constatée après un délai de 200 jours, 1 an et 2 ans, après instillation intra-trachéale de fibres de carbone dont 20% avaient un diamètre inférieure à 1 µm. Cette méthode d'instillation unique n'est pas bien adaptée à la mise en évidence d'un effet oncogène potentiel. En se référant à la même communication, Vu mentionne également une absence de potentiel cancérigène après inoculation intrapéritonéale.

D'autres voies d'administrations ont été testées par expérimentation animale : injection dans le canal médullaire chez le lapin (Neugebauer R., 1981), par voie intramusculaire, par injection sous-cutanée ou par voie cutanée chez le rat ou la souris (Vu V.,1988). Vu mentionne également des sarcomes décrits dans un résumé (Maltoni C., Minardi F.,1989) sans détail disponible ainsi qu'une faible incidence de tumeurs de la peau après que des fibres de carbone aient été inoculées par voie sous cutanée, chez la souris (DePass L.R.,1982). Il est à noter que les fibres étaient mises en suspension dans du benzène et que les tumeurs ne se sont pas développées au site d'injection, ce qui permet de discuter la portée de ces résultats.

Les résultats obtenus dans le cadre de ces expérimentations n'apportent pas d'information substantielle sur le potentiel des fibres et sont difficilement transposables dans le cadre d'expositions professionnelles.

4.1.3.3 Tests in vitro

Peu d'expérimentations in vitro sont rapportées dans la littérature ; une revue a été faite par Thomson en 1989 (rapportée ci-dessous) et très peu de travaux ont été effectués depuis.

Les résultats des études de cytotoxicité des fibres de carbone n'ont pas montré d'effet sur les érythrocytes de lapin, cellules utilisées généralement pour identifier des interactions entre les membranes cellulaires et des particules (Richards R.J., Hunt J.,1983). Des résultats divergents ont été obtenus avec des macrophages : cytotoxicité sur macrophages alvéolaires de lapin, mais non sur macrophages péritonéaux de souris (Richards R.J., Hunt J.,1983; Styles J.A., Wilson J.,1973).

Le potentiel pathologique et cytotoxique des fibres de carbone (précurseur PAN) a aussi été testé sur des modèles de culture de cellules de trachée de hamster, en parallèle d'autres matériels fibreux dont l'amiante. Ainsi une prolifération significative a été mise en évidence pour l'amiante mais pas pour les fibres de carbone (Thomson S.A.,1989). Les résultats publiés par une équipe russe vont dans le même sens : la cytotoxicité de plusieurs types de poussières a été testée sur des macrophages alvéolaires de rat par chimioluminescence (évaluation du stress oxydatif) et

viabilité cellulaire (méthode d'exclusion de bleu tryptan). L'expérimentation aboutit au classement suivant, en terme de cytotoxicité : amiante, fibres de basalte, fibres de verre, fibres de carbone (issu de PAN) et viscoses (de faible toxicité cellulaire) et fibres de cellulose (Troitskaia N.A.,1993)..

Différents tests de mutagenèse et génotoxicité, fournis par l'industrie (Union Carbide), ont été revus par l'US-EPA (Vu V.,1988). Une absence de mutagénicité des fibres de carbone a été rapportée sur test d'Ames et sur test de mutation génique utilisant des cellules ovariennes de hamster, CHO (mutations sur le gène hypoxanthine-guanine phosphoribosyl transferase). En revanche, des fibres de carbone « pitch-based » ont provoqué une augmentation des taux d'échanges de chromatides sœurs et des aberrations chromosomiques cellules CHO, ainsi que de synthèse non programmée de l'ADN sur hépatocytes. Ces augmentations n'ont pas été observées avec des fibres de carbone « PAN-based ». Globalement, ces résultats suggèrent une absence de potentiel mutagène mais un potentiel clastogène de certains types de fibres de carbone.

4.1.3.4 Conclusions sur les études animales

De l'ensemble de ces études on constate, pour plusieurs d'entre elles, une imprécision sur la nature de la fibre, soit qu'il s'agisse d'un mélange, soit que les données sont confidentielles, donc non publiées. Certains échantillons sont insuffisamment caractérisés sur le plan dimensionnel et sur la composition ; d'autres sont bien caractérisés, mais essentiellement constitués de particules non fibreuses. Ces travaux permettent toutefois de constater que les fibres de carbone peuvent être internalisées par les macrophages, être retenues dans différentes localisations et migrer vers différents sites. La réaction inflammatoire mise en évidence dans certaines études d'exposition par voie intratrachéale a été retrouvée dans des études par inhalation et une réponse fibrosante a été notée. Les conséquences à long terme de ces effets mériteraient d'être précisées. Les études de biopersistance ont permis de déterminer des durées de demi-vie classant ces fibres dans le domaine des particules biopersistantes. Si les critères développés pour les fibres vitreuses artificielles étaient appliqués aux fibres de carbone, les fibres testées entreraient dans la classe des fibres à potentiel cancérigène. Bien que le nombre d'études effectuées jusqu'ici soit faible et le type de fibres utilisé limité, les fibres de carbone semblent posséder des caractéristiques partagées avec d'autres types de fibres minérales.

Les données de la littérature permettent de considérer que les questions sur la toxicité potentielle des fibres de carbone doivent être envisagées, d'une part sur le versant « particulaire » (fibres de carbone proprement dites et autres particules associées, le cas échéant) : d'autre part sur le versant chimique, en raison de la présence possible d'autres substances associées aux fibres.

4.2 Produits chimiques employés dans la fabrication des composites de carbone

4.2.1 Caractérisation des produits chimiques – classification et étiquetage

Deux approches ont été retenues pour identifier les principaux produits chimiques employés dans la fabrication des composites de carbone (hors fibres de carbone) : une recherche bibliographique et une analyse des fiches de données de sécurité (FDS) collectées dans le cadre des auditions. Les données fournies par la littérature sont toutefois parcellaires du fait de la confidentialité de la composition de ce type de matériaux. La source principale d'information provient des FDS recueillies auprès des différents industriels français auditionnés (secteur aéronautique essentiellement).

L'étude de filières a permis d'identifier les principaux constituants de ces matériaux. Il existe une grande variété de composition des résines employées, la plupart étant de la famille des résines

époxydes. Dans la majorité des cas, les résines époxydes identifiées dans cette étude résultent de la polycondensation de l'épichlorhydrine et du bisphénol A.

À ces deux composants principaux peuvent être ajoutés d'autres produits : ces additifs sont des diluants de la résine, des colorants, des agents ignifugeants ou encore des durcisseurs qui déclenchent la polymérisation. Ils sont surtout rencontrés dans les composites « carbone/résine ».

Trois grandes familles chimiques représentent la quasi-totalité des durcisseurs identifiés : il s'agit des amines aromatiques, des amines aliphatiques et des amines cycloaliphatiques. Les éthers glycidyliques sont majoritairement utilisés en tant que diluants. Il faut de plus prendre en compte l'utilisation dans les procédés de fabrication employés d'autres produits chimiques n'étant pas des additifs à proprement parler. Ce sont les agents démoulants et les solvants de nettoyage. En outre, l'analyse des FDS montre l'utilisation de phénol, de formaldéhyde et de dichlorométhane dans les matrices. Cependant, ces composés ne peuvent pas être « catégorisés » du fait de leurs nombreuses applications possibles (solvants, diluants...).

Le Tableau 4 présente les substances et composés retrouvés majoritairement dans les FDS exploités, selon leur type. Pour chacun d'entre eux sont indiqués leurs classifications CMR, CIRC, leurs phrases de risque, leurs indications de danger et une estimation de leur proportion dans la préparation. Les informations d'ordre réglementaire sont issues de l'European chemical Substances Information System (ESIS)⁷ ou des FDS exploitées (données surlignées en gris dans le tableau).

⁷ Source : <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/>, European Chemicals Bureau (Ex-ECB), consulté en septembre 2009.

Type	Dénomination (synonymes)	N°CAS	Classification		Phrases de risque	Indications de danger	Proportion (%)
			CIRC	CMR			
Résine époxyde	2,2-bis[p-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane (Ether diglycidique du bisphénol A)	1675-54-3	3	-	R36/38, 43	Xi	1-10%
	Produit de réaction : bisphénol-A-épichlorhydrine Résines époxydiques (poids moléculaire moyen ≤ 700)	25068-38-6	-	-	R36/38, 43, 51/53	Xi, N	0,1-60%
	Résines époxydes à base de bisphénol A (poids moléculaire moyen ≤ 700)	25085-99-8	-	-	R36/38, 43, 51/53	Xi, N	1-60%
	Résine époxyde phénol novolaque	28064-14-4	-	-	R36/38, 43, 51/53	Xi, N	60-72%
	Résine époxyde à base de bisphénol F (Formaldéhyde, produit de réaction avec épichlorhydrine et phénol)	9003-36-5	-	-	R36/38, 43, 51/53	Xi, N	10-30%
Durcisseur	3,6-diazaoctane-1,8-diamine (Triéthylènetétramine)	112-24-3	-	-	R21, 34, 43, 52/53	C	1-10%
	3,6,9-triazaundécane-1,11-diamine (Tétraéthylènepentamine)	112-57-2	-	-	R21/22, 34, 43, 51/53	C, N	30-60%
	4,4'-méthylènebis[2,6-diéthylaniline]	13680-35-8	-	-	R22	Xn	10-40%
	Monuron (ISO) 3-(4-chlorophényl)-1,1-diméthylurée	150-68-5	3	Carc. Cat. 3	R22, 40, 50/53	Xn, N	1-5%
	4,4'-méthylènebis-(2-isopropyl-6-méthylaniline)	16298-38-7	-	-	R48/22, 51/53	Xn, N	10-40%
	4,4'-méthylènebis(cyclohexylamine)	1761-71-3	-	-	R22, 35, 37, 43, 51/53	Xn, C, N	40-50%
	Anhydride 1,2,3,6-tétrahydrométhyl-3,6-méthanophtalique	25134-21-8	-	-	R22, 36/37/38, 42/43	Xn	40-55%
	3-aminométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexylamine (Isophoronediamine)	2855-13-2	-	-	R21/22, 34, 43, 52/53	C	30-42%

Type	Dénomination (synonymes)	N°CAS	Classification		Phrases de risque	Indications de danger	Proportion (%)
			CIRC	CMR			
	4,4'-méthylènebis[N,N-bis(2,3-époxypropyl)aniline]	28768-32-3	-	Mut. Cat. 3	R21/22, 43, 51/53, 68	Xn, N	30-60%
	Diuron 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthyl-urée	330-54-1	-	Carc. Cat. 3	R22, 40, 48/22, 50/53	Xn, N	1-5%
	p-(2,3-époxypropoxy)-N,N-bis(2,3-époxypropyl)aniline	5026-74-4	-	Mut. Cat. 3	R21/22, 38, 43, 51/53, 68	Xn, N	10-60%
	2,2'-diméthyl-4,4'-méthylènebis(cyclohexylamine)	6864-37-5	-	-	R22, 23/24, 35, 51/53	T, C, N	50-56%
	triglycidyl-m-aminophénol m-(2,3-époxypropoxy)-N,N-bis(2,3-époxypropyl)aniline	71604-74-5	-	Mut. Cat. 3	R21/22, 38, 43, 68	Xn	10-30%
	N,N'-bis(3-aminopropyl)piperazine	7209-38-3	-	-	R21/22, 34, 43, 52/53	C	30-60%
	Dapsone 4,4'-diaminodiphénylsulfone 4,4'-sulfonyldianiline	80-08-0	3	-	R22	Xn	1-30%
	Polyoxypropylènediamine Polypropylène glycol bis(2-aminopropyl éther)	9046-10-0	-	-	R34	C	1-10%
	2,4,6-tris(diméthylaminométhyl)phénol	90-72-2	-	-	R22, 36/38	Xn	1-7%
Solvant	2-méthoxyéthanol (Ether monométhylque d'éthylène-glycol) (Méthylglycol)	109-86-4	-	Repr. Cat. 2	R10, 20/21/22, 60-61	T	0-1%
	Méthanol	67-56-1	-	-	R11, R23/24/25-39/23/24/25	F, T	< 1%
	Acétone (Propane-2-one) (Propanone)	67-64-1	-	-	R11, 36, 66, 67	F, Xi	< 2%

Type	Dénomination (synonymes)	N° CAS	Classification		Phrases de risque	Indications de danger	Proportion (%)
			CIRC	CMR			
	Butanone (Méthyléthylcétone)	78-93-3	-	-	R11, 36, 66, 67	F, Xi	0-2%
Diluant	1,4-bis(2,3-époxypropoxy)butane (Ether diglycidique du 1,4-butanediol)	2425-79-8	-	-	R20/21, 36/38, 43	Xn	34-42%
Ignifugeant	Trioxyde de diantimoine (Trioxyde d'antimoine)	1309-64-4	2B	Carc. Cat. 3	R40	Xn	1-5%
	Pentoxys de diantimoine	1314-60-9	-	-	R20/22	Xn	1-5%
Divers	Phénol	108-95-2	3	Muta. Cat. 3	R23/24/25, 34, 48/20/21/22, 68	T, C	5-10%
	Formaldéhyde	50-00-0	1	Carc. Cat. 3	R23/24/25, 34, 40, 43	T	env 1%
	Dichlorométhane (Chlorure de méthylène)	75-09-2	2B	Carc. Cat. 3	R40	Xn	0-2%

Tableau 4 : Classification et étiquetage de produits chimiques employés pour la fabrication des matériaux composites de carbone (hors fibres de carbone)

Le Tableau 4 comporte 32 entrées. La catégorie la plus représentée est celle des durcisseurs suivie par celle des résines époxydes à base de bisphénol A et d'épichlorhydrine. Une résine à base de bisphénol F a été identifiée dans une FDS seulement. Concernant ces dernières, il convient de préciser que, dans la littérature, les auteurs nomment résine époxyde la matrice complète avec ses adjuvants mais également la résine seule sans ses adjuvants, ce qui peut porter à confusion.

L'éther diglycidique du bisphénol A (DGEBA) est un composé majoritairement présent dans les FDS fournies par les industriels auditionnés (il en représente environ le tiers). Son utilisation est répandue puisqu'il est la base de nombre de résines époxydes. Le DGEBA est obtenu par réaction de l'épichlorhydrine et du bisphénol A. Deux équivalents d'épichlorhydrine réagissent avec un équivalent de bisphénol A pour former un monomère d'éther diglycidique de bisphénol A et deux équivalents d'acide chlorhydrique.

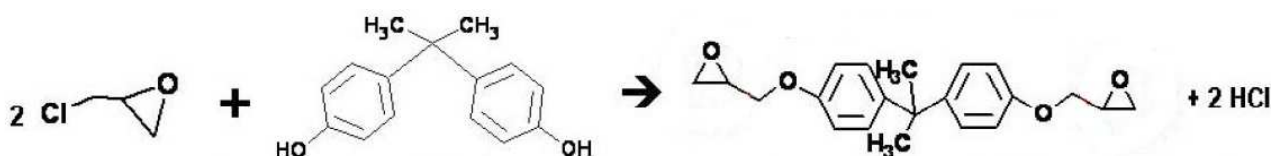


Figure 15 : Réaction de formation du monomère d'éther diglycidique du bisphénol A (The Dow Chemical Company, 2006)

Les résines époxydes de type DGEBA peuvent contenir des traces d'épichlorhydrine ou de bisphénol A (Crépy M.,2002). La classification et l'étiquetage de ces substances sont indiqués ci-après :

Type	Dénomination (synonymes)	N°CAS	Classification		Phrases de risque	Indications de danger
			CIRC	CMR		
Intermédiaire de synthèse résine époxyde	Epichlorhydrine (1-chloro-2,3-époxypropane)	106-89-8	2A	Carc. Cat. 2	R10, R23/24/25, R34, R43, R45	T
	Bisphénol A (4,4'-isopropylidènediphénol)	80-05-7	-	Repr. Cat. 3	R37-41, R43, R52, R62	Xn

Tableau 5 : Classification et étiquetage de l'épichlorhydrine et du bisphénol A

Les durcisseurs sont également très présents puisqu'on les retrouve dans les deux tiers des FDS collectées lors de l'étude. Ce sont majoritairement des composés de la famille des amines aromatiques, aliphatiques et cycloaliphatiques.

4.2.2 Généralités sur la dangerosité des résines époxydes et de leurs durcisseurs

Dermatotoxicité

- Eczéma de contact allergique

Les résines époxydes sont l'une des causes les plus fréquentes d'eczéma de contact allergique d'origine professionnelle. La capacité de sensibilisation des résines époxydes basées sur le DGEBA diminue avec l'augmentation du poids moléculaire de l'oligomère. Néanmoins, les résines

époxydes de haut poids moléculaire contiennent suffisamment de monomères⁸ pour entraîner une sensibilisation. Les autres résines époxydes identifiées (résines époxydes phénol novolaque et à base de bisphénol F) sont également sensibilisantes. A noter que les résines époxydes recensées dans cette étude sont toutes classées R 43 (Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau, voir Tableau 4).

L'eczéma, en cas d'allergie aux résines époxydes, atteint typiquement les doigts, les espaces interdigitaux, les poignets, les avants-bras et le visage, notamment les paupières (Crépy M.,2002).

- Irritation

Les résines époxydes de type DGEBA ont un pouvoir irritant qui diminue avec l'augmentation du poids moléculaire de l'oligomère. Les durcisseurs contenant des amines ou des anhydrides d'acides ainsi que l'épichlorhydrine sont également irritants. Le Tableau 4 indique que les résines et certains durcisseurs sont classés R36, 37 et/ou 38 (Irritant pour les yeux, pour les voies respiratoires et pour la peau).

Le tableau clinique liés à des dermites d'irritation rapportés dans la littérature à la suite de contact avec certains composés des résines époxydes peut comprendre des brûlures, des irritations oculaires avec conjonctivite et cutanées (lésions érythématosquameuses) (Crépy M.,2002).

- Urticaire de contact

Les résines époxydes à base de DGEBA ont été incriminées comme causes d'urticaires de contact (Crépy M.,2002).

Pneumotoxicité

Les affections respiratoires en lien avec les composés des résines époxydes sont (Rosenberg N.,2009) :

- des allergies respiratoires professionnelles (symptômes oculaires, nasaux, pharyngés et bronchiques) rapportées notamment avec les durcisseurs (amines aliphatiques ou alicycliques, anhydrides d'acides), telle que la triéthylènetétramine ;
- un excès de symptômes d'irritation des muqueuses est observé chez des salariés exposés à l'épichlorhydrine même à de très faibles concentrations au poste de travail (< 0,2 ppm) ;
- un asthme professionnel lié au DGEBA, accompagné d'un eczéma.

Cancérogénicité, mutagénicité et toxicité pour la reproduction

Plusieurs substances référencées dans le Tableau 4 ont ou sont suspectées d'effets cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques. Ainsi les classements CMR ou CIRC identifiés sont :

- quatre substances sont classées 3 par le CIRC (éther diglycidique du bisphénol A, monuron, dapsone et phénol), deux sont classées 2B (dichlorométhane et trioxyde d'antimoine) et une est classée en catégorie 1 (formaldéhyde).
- concernant le classement CMR de l'Union européenne, cinq sont classées cancérigènes de catégorie 3, quatre substances sont classées mutagènes de catégorie 3 et un éther de glycol est classé toxique pour la reproduction de catégorie 2.

⁸ Le monomère DGEBA de 340 Da de poids moléculaire est le plus sensibilisant.

Par ailleurs, l'épichlorhydrine est classée cancérigène probable (catégorie 2) et le bisphénol A toxique pour la reproduction (catégorie 3) selon le classement de l'Union européenne (cf Tableau 5). En outre, le bisphénol A aurait des effets perturbateurs endocriniens (Eniafe-Eveillard M., 2009).

Les amines aromatiques constituent une famille inquiétante quant à leur pouvoir cancérigène notamment sur la vessie (Delépine A., 2007). Certaines peuvent être utilisées comme durcisseurs des résines, dont la MOCA (ou MBOCA⁹) classée cancérigène de catégorie 2 selon la classification de l'Union européenne.

Réparation

Les résines époxydes sont concernées par le tableau n°51 de maladies professionnelles. Ce tableau précise que certains constituants pouvant être présents dans ces résines sont concernés par d'autres tableaux, notamment ceux référencés en annexe 7.

Les statistiques des maladies déclarées dans le tableau 51 (lésions eczématiformes) sont (CNAMTS - Direction des Risques Professionnels, 2009) : 70 (en 2004), 64 (en 2005), 90 (en 2006), 57 (en 2007, provisoire).

4.3 Composites à base de fibres de carbone : revue de la littérature sur les données cliniques et épidémiologiques

L'analyse descriptive de la littérature sur les données cliniques et épidémiologiques est disponible en annexe 8.

Nota : il est inhabituel, dans un rapport d'expertise collective, de faire référence à des documents qui n'ont pas fait l'objet d'un processus de relecture, qui ne sont pas publiés dans des revues internationales répertoriées dans PubMed, ou qui ne constituent pas un apport de données originales.

Ce choix a été fait consciemment, compte tenu de la pauvreté des publications dans ce domaine, d'autant plus que l'objet de ce travail était de faire un point, aussi exhaustif que possible, sur les connaissances concernant les effets sanitaires potentiels pour les travailleurs des composites à base de fibres de carbone. Les différentes analyses et synthèses, de ce fait, apportent des éclairages complémentaires pour aborder cette évaluation des risques sanitaires.

4.3.1 Affections bénignes et malignes de l'appareil respiratoire

4.3.1.1 Les fibroses, les cancers et les pneumoconioses

Les effets à long terme, notamment les caractères fibrogènes ou cancérigènes (cancer broncho-pulmonaire ou mésothéliome pleural) des fibres de carbone sont les principaux risques potentiels recherchés, souvent par analogie avec les fibres d'amiante.

La seule étude épidémiologique publiée et accessible (Jones H.D., 1982) est une étude transversale de morbidité, à faible effectif, insuffisamment documentée. Elle ne retrouve pas d'effet

⁹ 4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline), numéro CAS [101-14-4]

sur la santé attribué aux fibres de carbone, ce qui était prévisible de l'aveu même des auteurs. Un autre travail en cours de publication, du type exposé/non exposé, sur un effectif plus important mais toujours petit, arrive à la même conclusion (Martin D., en cours). Dans les deux cas, les populations concernées sont relativement jeunes (moyenne d'âge autour de 40 ans), avec des expositions faibles (ce qui peut aussi retarder l'apparition des pathologies suspectées) ou insuffisamment caractérisées, des durées d'exposition courtes (autour de 20 ans), et un contrôle imparfait des co-expositions actuelles ou passées, ou des autres facteurs de risque individuels.

Les résultats du suivi médical longitudinal réalisé par les médecins du travail des entreprises françaises auditionnées ou rapportés dans la littérature (Forthoffer R.2002; Petit Moussailly S., 2002), ne révèlent pas d'anomalies de l'appareil respiratoire, à ce stade de la surveillance, la plus longue étant de 22 ans.

Certains auteurs récusent le parallèle fait avec les fibres d'amiante ou certaines autres fibres synthétiques (JT,1999). Pour cela, ils s'appuient notamment sur les mesures d'exposition qui montrent des émissions composées principalement de poussières, la présence de quelques fibres ne pouvant cependant pas être exclue, pour rejeter cette possibilité (JT,1999; Kasting C., 2000; Sylvain D.C.,1996). Or, la nature exacte des particules émises (poussières ou fibres), leurs dimensions et leurs concentrations, au cours des différentes opérations réalisées sur les matériaux à base de fibres de carbone, n'est pas toujours documentée, de même que la distinction entre et l'existence de fractions inhalables et alvéolaires a été également rapportée (cf. paragraphe 5.1.1).

Plusieurs évaluations concluent en l'absence ou l'insuffisance de preuve concernant l'exposition aux fibres de carbone/graphite et les effets cancérogènes (NOHSC 2001). Ces mêmes conclusions sont nuancées par d'autres auteurs qui incitent à la prudence (Font D.,1992; Petit Moussailly S., 2002).

Cette absence de données épidémiologiques, du fait du manque de recul vis-à-vis d'une technologie d'usage encore relativement récente, ne permet pas d'écarter ces risques (IPCS INCHEM, 1993), compte tenu des connaissances concernant les latences de 20 à 40 ans des pathologies asbestosiques (Doyle J.,1989; Eniafe-Eveillard M.B., 2009; Forthoffer R.2002; Guidez B., Klerlein M.,2003; Maxim L.D., 2006).

Des lésions caractéristiques de pneumoconioses (sans autre précision diagnostique) ont été rapportées par Troitskaya N.A. *et al.* chez deux salariés ayant 6 ans d'ancienneté, dans une entreprise de production de fibres de carbone à partir de PAN, sans antécédent d'exposition aux poussières. La description de ces cas est très insuffisante pour pouvoir conclure. Par ailleurs, plusieurs auteurs (Eniafe-Eveillard M.B., 2009; Forthoffer R.2002; Guidez B., Klerlein M.,2003; JT,1999) ont évoqué les risques d'une pneumoconiose de surcharge provoquée par l'exposition aux poussières de carbone, mais ceci n'a jamais été documenté par des observations cliniques ou des données épidémiologiques. Les conditions d'empoussièrement faible généralement rapportées ne semblent pas être en faveur d'un risque majeur. Il reste cependant à identifier les postes qui seraient le plus à risque pour ce type d'affection à effet différé.

En conclusion, il n'existe pas de preuve quant à l'existence d'un effet fibrogène, cancérogène ou pneumoconiotique des fibres de carbone. Cependant, compte tenu du manque de recul vis-à-vis de l'exposition aux fibres de carbone, de l'absence de données épidémiologiques, des latences longues des pathologies suspectées, de la caractérisation insuffisante des émissions et de l'exposition individuelle, cette revue de la littérature ne permet pas de récuser un risque potentiel pour la santé provoqué par les fibres de carbone au regard des effets pneumoconiotiques ou cancérogènes de l'appareil respiratoire.

4.3.1.2 Affections respiratoires à mécanisme irritatif ou allergénique

Jones H.D *et al.* ont observé des cas de troubles ventilatoires obstructifs et des anomalies radiographiques qui ne sont pas en rapport avec l'exposition aux fibres de carbone. (Martin D., en cours) ont retrouvé un excès significatif de symptômes évoquant une hyperréactivité des

muqueuses respiratoires, des épaissements pleuraux, des troubles ventilatoires obstructifs et des atteintes des petites voies aériennes, chez les sujets exposés par rapport aux non exposés, qui disparaît lors de la prise en compte des variables de confusion. Ces deux études épidémiologiques présentent des limitations méthodologiques. Cependant, leurs résultats sont conformes aux connaissances sur les facteurs de risque pour ces affections.

Troitskaya N.A. *et al.* dans un rapport non publié, argumentent en faveur d'un risque de bronchopneumopathie chronique obstructive (BPCO) provoquée par l'inhalation de poussières de carbone, par analogie au mécanisme physiopathologique du tabac, et la référence aux mineurs de charbon. Pour les auteurs, il s'agit du risque majeur de cette exposition. Ils expliquent l'absence de cas observés ou de données épidémiologiques, par la latence estimée à 20-25 ans pour ces pathologies et l'absence de recul suffisant. Or dans cette approche, il n'y a pas d'argument pour assimiler les particules de fibres de carbone aux poussières de charbon, plutôt qu'à d'autres fibres artificielles ou naturelles. Les BPCO professionnelles peuvent avoir plusieurs étiologies rappelées dans une revue argumentée par Ameille J. *et al.* Un risque avéré de BPCO est confirmé dans le secteur minier, le bâtiment et les travaux publics, les fonderies et la sidérurgie, le textile et certains secteurs du milieu agricole. Les principales nuisances en cause sont la silice, la poussière de charbon, les poussières de coton, les poussières de céréales et les endotoxines. Pour les fibres minérales artificielles, ces auteurs signalent l'existence d'un excès de risque de trouble ventilatoire obstructif (TVO) ou un déclin accéléré du VEMS observé chez des ouvriers de fabrication de laine de roche et de fibres céramiques réfractaires chez les fumeurs seulement. Ceci peut suggérer l'existence d'un effet synergique du tabac et des fibres sur l'obstruction bronchique. Pour ce qui concerne l'amiante, Ameille J. *et al.* rappelle que les effets de l'exposition professionnelle à l'amiante sur les débits bronchiques sont controversés et qu'il n'existe pas, à ce jour, de démonstration claire de l'existence d'un lien de causalité entre l'exposition à l'amiante et le développement d'un trouble ventilatoire obstructif (TVO). Ils font néanmoins référence à un rapport de l'*American Thoracic Society documents* (2004) qui fait figurer l'obstruction bronchique des voies aériennes parmi les pathologies bénignes de l'amiante.

D'autres cas de bronchites chroniques et de BPCO ont été rapportés dans la littérature, notamment par Troitskaya N.A. *et al.* sans autre explication qui permette de conclure.

Franco G. *et al.* rappelle les effets chroniques connus du phénol, notamment des altérations respiratoires comme les bronchites. Or, les résines phénoliques sont susceptibles d'être présentes à différents stades de fabrication ou de mise en œuvres des composites de fibres de carbone.

Une forme de maladie pulmonaire obstructive est diagnostiquée chez deux salariés d'un centre de maintenance de l'aéronautique, qui serait due aux irritants professionnels selon leurs médecins (Kasting C., 2000). Elle est considérée comme une variante du syndrome d'irritation aiguë des bronches (RADS) par plusieurs praticiens.

Le risque de RADS, bien que considéré comme faible, est identifié par Doyle J. avec comme facteur étiologique, les dégazages exothermiques lors de la cuisson. Eniafe-Eveillard M.B. *et al.* rapporte comme autres facteurs de risque de RADS, l'exposition unique et massive aux substances irritantes identifiées dans la mise en œuvre des composites et qui peuvent aussi causer un asthme allergique. Les monomères époxydiques se retrouvent parmi les substances les plus allergisantes, mais aussi le formaldéhyde des résines phénoliques, les anhydrides d'acides des résines époxydiques... Ces dernières ainsi que les monomères époxydiques peuvent aussi être à l'origine d'une pneumopathie d'hypersensibilité dans de rares cas, ou d'une alvéolite. Franco G. *et al.* décrit les mécanismes de formation et de métabolisme des résines époxydiques et discutent leur action irritante ou sensibilisante, en fonction de leurs degrés de volatilité, de solubilité et finalement de viscosité. Aucun cas avéré de RADS, d'asthme allergique, de PHS ou d'alvéolite n'a été rapporté dans la littérature dans la fabrication ou l'utilisation des composites de fibres de carbone. Les substances ou familles précitées (amines aromatiques, amines aliphatiques, anhydrides d'acides, formaldéhyde, résines époxydiques et leurs constituants) sont reconnues comme facteurs de risque pour l'appareil respiratoire et figurent dans les tableaux de maladie professionnelle, en vue de la réparation (cf annexe 7).

En conclusion, il n'existe pas de preuve mettant en relation l'exposition aux particules des composites de carbone et la bronchopneumopathie chronique obstructive (BPCO). Cependant, le risque de BPCO professionnelles est avéré pour plusieurs nuisances, comme les poussières inertes de charbon et la silice, et suspecté pour d'autres fibres artificielles ou naturelles. Il n'existe pas non plus de preuve concernant les bronchites chroniques et les particules de composites de carbone. Or, certaines substances (résines phénoliques) présentes à différents stades de fabrication ou de mise en œuvre des composites de fibres carbone, sont connues comme étant à l'origine de bronchites chroniques. Les aérocontaminants, d'une manière générale, sont également des facteurs de risque de bronchites chroniques. Aussi, il n'existe pas de preuve d'une relation de causalité entre les particules de composites de carbone et les affections à mécanisme irritatif ou allergénique respiratoire (RADS, asthme, PHS, alvéolite). Cependant, plusieurs substances chimiques associées aux procédés de fabrication sont connues pour être des facteurs de risque avérés pour ces affections, notamment les monomères époxydiques et certains de leurs constituants, ainsi que le formaldéhyde des résines phénoliques. Cette revue de la littérature est en faveur d'un risque potentiel d'affections respiratoires à mécanisme irritatif ou allergénique provoqué par les composites de carbone.

4.3.1.3 Troubles des voies aériennes supérieures

Ce sont les affections qui sont le plus souvent mentionnées dans la littérature, bien que pour l'essentiel, jamais documentées, notamment par des études épidémiologiques bien contrôlées. Les seules existantes sont citées par Troitskaya N.A. *et al.*. Ils rapportent des taux de prévalence importants de pharyngites et de rhinopharyngites dont l'incidence serait plus élevée avec l'ancienneté, l'âge et le taux d'empoussièrement. Ils expliquent que cela est dû à l'effet des poussières « solides » sur les voies aériennes supérieures. Ces études présentent de nombreuses incohérences et manquements qui ne permettent pas de conclure quant à la causalité de ces affections, d'autant plus que les auteurs décrivent la présence, dans l'atmosphère de travail, des fumées d'acrylonitrile, de cyanure d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'ammoniac qui sont aussi des irritants des voies aériennes supérieures. Ce potentiel irritatif des voies aériennes supérieures est régulièrement cité, mais sans apport de données originales (IPCS INCHEM, 1993 ; JT, 1989 ; Eniafe-Eveillard M.B., 2009; Forthoffer R.2002; Maxim L.D., 2006; Petit Moussailly S., 2002). Certains des médecins du travail des entreprises auditionnées ou cités dans la littérature (Forthoffer R.2002) rapportent des cas d'irritation de la gorge.

Franco G. *et al.* rappelle les effets chroniques connus du phénol, dont les laryngites.

Kasting C. *et al.* rapporte un cas de dysfonctionnement des cordes vocales dû aux irritants, dans un centre de maintenance aéronautique, mettant en œuvre différents matériaux composites, dont des composites carbone/graphite, objectivé par un émoussement de la courbe inspiratoire sur la courbe débit-volume, dont l'étiologie précise n'a pas été identifiée. Cette pathologie est une entité récemment décrite selon Bodenes A. *et al.* et est encore peu documentée. Elle s'accompagne d'une dysphonie. L'ammoniac figure parmi les nuisances responsables de cette pathologie. Ces auteurs rappellent les critères cliniques d'un dysfonctionnement des cordes vocales dû à des irritants, dont le début des symptômes moins de 24 heures après l'exposition à des gaz irritants, fumées, vapeurs ou poussières, avec des symptômes tels que sifflements à l'inspiration, dyspnée, toux, gorge serrée, qui sont cliniquement fort ressemblant à l'asthme. Ceci serait dû à un effet inflammatoire direct des cordes vocales.

En conclusion, il n'existe pas de preuve de l'existence d'un lien entre l'exposition aux fibres de carbone et des atteintes irritatives des voies aériennes supérieures. Les données existantes sont insuffisamment documentées et ne sont rapportées que par une seule équipe. Ce risque ne peut pas pour autant être écarté du fait de la présence de multiples aérocontaminants connus comme irritants des voies aériennes supérieures, lors de la fabrication ou de la mise en œuvre des composites à base de fibres de carbone.

4.3.1.4 Autres affections respiratoires

Franco G. *et al.* rappelle que selon la volatilité du produit, les résines époxydiques peuvent être responsables d'atteintes au niveau pulmonaire, allant jusqu'à la pneumonie et l'œdème pulmonaire. Il s'agirait là de cas liés à une exposition aiguë. Pour autant, il n'existe pas de cas rapportés dans l'industrie de composites en fibres de carbone.

4.3.2 Affections cutanées

Trois études épidémiologiques et sept cas cliniques documentent les dermatoses professionnelles des matériaux composites.

4.3.2.1 Dermites irritatives et allergéniques attribuées à la manipulation de préimprégnés

Deux études épidémiologiques les documentent. L'une est réalisée dans une usine aéronautique suédoise, chez 341 salariés, par Bruze M. *et al.* à partir d'un questionnaire complété par un examen clinique et des tests cutanés. Les auteurs retrouvent une prévalence de 16,1% de dermatoses professionnelles, similaire à celle d'autres industries suédoises utilisant des polymères. La majorité de ces affections sont des dermites irritatives. Douze cas de dermites allergiques de contact ont été imputés notamment aux résines époxydiques (DGEBA et TGPAP) et à certains de leurs constituants, ainsi qu'aux résines de type phénol-formaldéhyde, celles-ci étant confirmées par tests cutanés avec les produits utilisés. Un cas de sensibilisation au fluorure de cobalt est aussi enregistré. Hackett J.P. *et al.* estime grossièrement l'incidence annuelle des dermites allergiques de contact, sur un grand site aéronautique américain, à 13 pour 40 000, soit 0,03%. Les résines époxydiques sont à l'origine de la majorité des tests positifs. On retrouve également des tests positifs au formaldéhyde présent dans les mastics et colles (résines phénoliques), qui peuvent également contenir des composés siliconés susceptibles de libérer du formaldéhyde lors du chauffage. Seuls les préimprégnés avant cuisson ont été identifiés comme facteur de risque d'une dermatite allergique de contact. L'auteur spéculait sur le mécanisme qui amène à la sensibilisation de contact du fait de la manipulation des préimprégnés. Bien qu'il s'agisse d'études transversales de morbidité réalisées sans population témoin, de puissance limitée, portant sur tous les matériaux composites du secteur aéronautique, ces deux études épidémiologiques apportent des arguments, documentés par des tests cutanés avec les produits prélevés sur site, en faveur d'un potentiel allergénique dermatologique des préimprégnés époxydiques avant cuisson, pour tous les types de composites, et aussi en faveur d'un potentiel irritatif de ces produits.

Plusieurs cas cliniques rapportent aussi des dermites allergiques de contact aux résines époxydiques, confirmées par tests cutanés, lors de la manipulation de préimprégnés de composites avant cuisson, plus particulièrement le GDODGA (Mathias C.G.T., 1987) et de préimprégnés de fibres de carbone avant cuisson, avec le DGEBA (Doyle J., 1989; Kanerva L., 2000), le TGPAP et le TGMDA (Kanerva L., 2000). Une sensibilisation à des catalyseurs de résines époxydes DGEBA et bi-GMA est retrouvée par Acciai M.C. *et al.*

Un cas d'eczéma de contact allergique attribué à la manipulation d'une canne à pêche en composite carbone/époxy est décrit par Minciullo P.L. *et al.*

Pour Franco G. *et al.*, le potentiel sensibilisant des résines époxydiques est connu depuis longtemps. Les auteurs précisent que les constituants autres que les résines tels que les amines aromatiques, peuvent aussi avoir un potentiel sensibilisant. Les résines époxydiques sont, avec leurs additifs, à l'origine des cas de dermites allergiques les plus fréquents (Eniafe-Eveillard M.B., 2009; Font D., 1992), comme cela a été retrouvé dans les études épidémiologiques et les cas cliniques présentés ci-dessus.

Le formaldéhyde des résines phénoliques est à l'origine de plusieurs cas de dermites de contact allergiques rapportées par (Bruze M., 1996), (Hackett J.P., 1999). Ils sont retenus comme nuisance

à potentiel sensibilisant et allergénique (Géraut C., Tripodi D., 2006), les plus importants après les résines époxydiques (Eniafe-Eveillard M.B., 2009; Font D., 1992).

Le cobalt est reconnu comme sensibilisant puissant dans les populations de travailleurs exposés d'usines de fibres de carbone (Vigan M., 2005). Des sensibilisations aux chlorures de cobalt sont rapportées par Acciai M.C. *et al.*

Tous ces auteurs décrivent des localisations multiples de ces atteintes, les plus fréquentes au niveau des mains, mais aussi au niveau des avants bras et de la face. Elles témoignent des voies de contamination manuportée ou aéroportée. De même, ces auteurs insistent sur la nécessité de tester les produits réellement utilisés, prélevés sur site, les tests cutanés avec les batteries « standards » spécialisés ne permettant pas toujours d'identifier les produits en cause, du fait de la multiplicité des résines utilisées et de leurs constituants.

En conclusion, il existe un niveau de preuve modéré entre l'exposition aux composites préimprégnés non cuits (dont les composites de carbone/résines) et les dermites de contact irritatives et allergiques. Les résines époxydiques et certains de leurs constituants sont les principales nuisances en cause, suivies des résines phénoliques.

4.3.2.2 Dermites irritatives provoquées par les fibres de carbone

Les deux principales études épidémiologiques explorant les dermatoses professionnelles dans le secteur de l'aéronautique ne semblent pas retenir le potentiel irritatif des fibres elles-mêmes. La troisième étude épidémiologique, par Martin D. *et al.*, confirme que la notion d'épisodes de lésions cutanées transitoires (dermites irritatives) rapportées par les salariés est le seul paramètre qui reste significativement lié à l'exposition aux particules de composites carbone/carbone.

Des signes fonctionnels fréquents à type d'irritation cutanée, semblables à celle rencontrée chez les personnes manipulant la laine de verre, sont rapportés par un médecin du travail d'une entreprise spécialisée dans l'usinage d'ébauches de disques de freins en composites carbone/carbone (Forthoffer R., 2002). Quatre cas d'épisodes mineurs de prurit transitoires sont aussi décrits lors de la manipulation et du découpage de tresses et tissus en fibres de carbone non imprégnés, lors de la fabrication de composites de carbone/résine polyimide (Sylvain D.C., 1996). Deux cas de dermites irritatives attribuées aux fibres de carbone sont rapportés par Formisano J.A. lors des opérations de nettoyage sur le site de crash d'un avion de combat, et un cas par Eedy D.J. chez un apprenti ajusteur usinant des pièces de voilure de composites carbone/époxy déjà cuits, contesté par Hackett J.P. *et al.* qui réfute le potentiel irritatif des préimprégnés cuits. Ceci n'est pas de l'avis de (Bourcier D.R., 1989), cité par (Sylvain D.C., 1996) et (Bourcier D., 2006). Des cas de prurit sont aussi rapportés dans la fabrication de fourches de vélos en composites carbone/résines (Forthoffer R., 2002).

Eniafe-Eveillard M.B. *et al.* et JT décrivent le mécanisme irritatif des fibres, de type mécanique.

En conclusion, il n'existe pas de preuve du potentiel irritatif des fibres de carbone et les dermites de contact irritatives. Les lésions rapportées sont rarement constatées cliniquement. Le mécanisme d'action mécanique est principalement décrit pour les fibres de verre. Le potentiel irritatif des préimprégnés cuits est toujours discuté.

4.3.3 Autres affections

Plusieurs autres affections ont été décrites. Certaines sont en relation avec la fabrication et la mise en œuvre des composites de carbone. D'autres ne sont pas spécifiques à ces matériaux.

Il s'agit notamment de lésions irritatives ou allergiques ophtalmologiques décrites exclusivement par Troitskaya N.A. *et al.* Les conjonctivites sont les principales atteintes plausibles, bien que non rapportées par d'autres auteurs. Plusieurs des substances déjà décrites sont connues comme

pouvant induire ce type d'affections. Franco G. *et al.* explique que selon le type de résines, l'atteinte oculaire se rencontre soit par voie manuportée ou par volatilité. Elle dépend de la solubilité dans le liquide lacrymal.

D'autres substances cancérigènes avérées ont été identifiées par plusieurs auteurs (Acciai M.C., 2006; Bruze M., 1996; Eniafe-Eveillard M.B., 2009; Forthoffer R.2002; Franco G., Candura F.,1985; Géraut C., Tripodi D.,2006; Hackett J.P.,1999). Les principales sont rappelées ci-après.

Il s'agit notamment du formaldéhyde des résines phénoliques, déjà présenté précédemment, qui est un cancérigène avéré pour l'homme avec comme facteur de risque principal le carcinome du nasopharynx, pris en charge par le tableau de maladie professionnelle n°43 bis du régime général depuis janvier 2009. On retrouve aussi mention de la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et d'amines aromatiques, notamment la méthylène dianiline (MDA) connu comme pouvant être à l'origine d'hépatite et suspecté d'être à l'origine de cancer des reins et de la vessie, cité par (Doyle J.,1989; Sylvain D.C.,1996). Certaines résines sont considérées comme ayant un potentiel cancérigène (Franco G., Candura F.,1985), dont les résines de type polyimide qui contiennent du MDA (Sylvain D.C.,1996). Le MDA est classé comme cancérigène possible pour l'homme par le CIRC (classification 2B).

Les autres atteintes non spécifiques concernent principalement le risque de surdité professionnelle provoquée par l'exposition au bruit, notamment lors des travaux d'usinage ou d'assemblage, identifié par plusieurs auteurs (Font D.,1992; Forthoffer R.2002; Kasting C., 2000) ainsi que par les médecins du travail des entreprises auditionnées.

En conclusion, il n'existe pas de preuve quant à l'existence d'un excès de risque de cancers imputés à des substances cancérigènes (ou suspectées de l'être) retrouvées dans la fabrication ou la mise en œuvre de composites de carbone. Pour autant, ces risques ne peuvent pas être écartés car certaines de ces substances sont des cancérigènes avérés ou probables pour l'homme. Les autres risques repérés ne sont pas spécifiques à ces industries et concernent notamment l'exposition au bruit.

4.3.4 Synthèse

Sur les 27 documents analysés, seuls 11 sont des articles originaux (dont 7 cas cliniques rapportant des cas de dermatoses) et un article soumis à publication. Aucun de ces travaux ne présente une méthodologie suffisante pour répondre à la question posée. Ils peuvent être tous caractérisés comme étant de faible niveau de preuve scientifique.

Le nombre d'articles de synthèse, avec deux expertises, est remarquable, comparé au peu de données originales. Ils reposent tous sur les mêmes sources, notamment pour les effets respiratoires. De ce fait, les conclusions se répètent et se ressemblent, sans aucune avancée, dans l'hypothèse d'un recul suffisant, ce qui n'est pas le cas non plus. Les effets cutanés sont mieux documentés.

La plupart des publications porte sur la fabrication ou la manipulation de matériaux composites carbone/résines, principalement les résines époxydiques. Les composites en carbone/carbone sont très peu documentés. Or les différents matériaux composites ont des propriétés physico-chimiques différentes, et il n'y a pas d'argument *a priori* pour considérer que leurs effets sur la santé soient similaires. De plus, dans ces études, l'évaluation des risques sanitaires se fait, le plus souvent, soit par une approche dichotomique, en considérant séparément les substances chimiques d'une part, et les fibres ou poussières d'autre part, soit par une approche globale des

fibres artificielles ou des matériaux composites, alors que ces matériaux ont des compositions et des propriétés différentes.

Les données issues du réseau RNV3P¹⁰ sont difficilement exploitables : elles fournissent des résultats globaux selon les secteurs d'activité ou les nuisances identifiées, mais ne permettent pas d'identifier ceux spécifiquement concernés par l'activité composites de carbone. Deux cas ont cependant été relevés pour la nuisance carbone (fibres) : un cas de dermite irritante de contact (niveau d'imputabilité moyen) et un cas d'asthme (niveau d'imputabilité faible).

Il faut aussi noter que les études épidémiologiques sont également rendues difficiles par les faibles effectifs impliqués dans la mise en œuvre de ces matériaux composites à base de fibres de carbone. De plus, notamment dans le secteur de la réparation et de la maintenance de l'aéronautique, les salariés peuvent intervenir sur différents types de matériaux, et pas exclusivement sur les composites de carbone.

Ces éléments compliquent l'interprétation d'un effet sanitaire et son imputabilité, en l'absence d'une connaissance des caractéristiques des expositions.

Concernant le risque respiratoire, y compris les fibroses et les cancers du poumon, les études originales et les synthèses publiées portent sur des matériaux en composite carbone/époxy avec comme précurseur le PAN. Elles se réfèrent aux deux mêmes publications, dont une en russe. Un manuscrit soumis à publication concerne les composites de carbone/carbone arrive aux mêmes résultats. Tous ces travaux présentent de nombreuses limitations méthodologiques.

En conclusion, du point de vue des études cliniques et épidémiologiques (y compris les revues de synthèse), il n'existe pas de preuve quant à l'existence d'un effet fibrogène, cancérigène ou pneumoconiotique des fibres de carbone. Cependant, compte tenu du manque de recul vis-à-vis de l'exposition aux fibres de carbone, de l'absence de données épidémiologiques, des latences longues des pathologies suspectées, de la caractérisation insuffisante des émissions et de l'exposition individuelle, des connaissances concernant les autres fibres, cette revue de la littérature ne permet pas de récuser un risque potentiel pour la santé provoqué par les fibres de carbone au regard des effets pneumoconiotiques ou cancérigènes de l'appareil respiratoire. De même, il n'existe pas de preuve mettant en relation l'exposition aux particules des composites de carbone et la bronchopneumopathie chronique obstructive (BPCO). Cependant, le risque de BPCO professionnelles est avéré pour plusieurs nuisances, comme les poussières inertes de charbon et la silice, et suspecté pour d'autres fibres artificielles ou naturelles. Il n'existe pas non plus de preuve concernant les bronchites chroniques et les particules de composites de carbone. Or, certaines substances (résines phénoliques) possiblement présentes à différents stades de fabrication ou de mise en œuvre des composites de fibres carbone, sont connues comme étant à l'origine de bronchites chroniques. Les aérocontaminants, d'une manière générale, sont également des facteurs de risque de bronchites chroniques. Aussi, il n'existe pas de preuve d'une relation de causalité entre les particules de composites de carbone et les affections à mécanisme irritatif ou allergénique respiratoire (RADS, asthme, PHS, alvéolite). Néanmoins, plusieurs substances chimiques présentes sont connues pour être des facteurs de risque avérés pour ces affections, notamment les monomères époxydiques et certains de leurs constituants, ainsi que le formaldéhyde des résines phénoliques. Cette revue de la littérature est en faveur d'un risque potentiel d'affections respiratoires à mécanisme irritatif ou allergénique provoqué par les composites de carbone. Enfin, il n'existe pas de preuve de l'existence d'un lien entre l'exposition aux fibres de carbone et des atteintes irritatives des voies aériennes supérieures. Les données existantes sont insuffisamment documentées et ne sont rapportées que par une seule équipe. Ce risque ne peut pas pour autant être écarté du fait de la présence de multiples aérocontaminants

¹⁰ Réseau National de Vigilance et de Prévention des Pathologies Professionnelles.

connus comme irritants des voies aériennes supérieures, lors de la fabrication ou de la mise en œuvre des composites en fibres de carbone.

Concernant le risque cutané, les études disponibles sont mieux documentées, notamment quand il s'agit d'objectiver le mécanisme allergique. Il s'agit principalement d'études traitant généralement des composites carbone/résines dans l'aéronautique, pour ce qui concerne les études épidémiologiques publiées. Les cas cliniques permettent de croiser ces observations, dans le cas des composites carbone/résines. Un manuscrit d'une étude épidémiologique traite des dermites de contact irritatives des composites carbone/carbone.

En conclusion, il existe un niveau de preuve modéré entre l'exposition aux composites préimprégnés non cuits (dont les composites de carbone/résines) et les dermites de contact irritatives et allergiques. Les résines époxydiques et certains de leurs constituants sont les principales nuisances en cause, suivies des résines phénoliques. L'objectivation du mécanisme allergénique nécessite le recours aux produits ou substances prélevés sur le site de travail car les batteries de tests « standards » spécialisées ne permettent pas de rendre compte de la multiplicité des résines et de leurs compositions. Les atteintes sont observées majoritairement au niveau des mains mais aussi au niveau des avant-bras et de la face, témoignant d'une voie de contamination manuportée ou aéroportée. Par contre, il n'existe pas de preuve du potentiel irritatif des fibres de carbone et les dermites de contact irritatives. Les lésions rapportées sont rarement constatées cliniquement. Le mécanisme d'action mécanique est principalement décrit pour les fibres de verre. Le potentiel irritatif des préimprégnés cuits est toujours discuté.

Autres risques : il n'existe pas de preuve quant à l'existence d'un excès de risque de cancers imputés aux substances cancérigènes possiblement retrouvées dans la fabrication ou la mise en œuvre de composites de carbone. Pour autant, ces risques ne peuvent pas être écartés, certaines de ces substances étant des cancérigènes avérés ou fortement suspectés pour l'homme. Les autres risques repérés ne sont pas spécifiques à ces industries et concernent notamment l'exposition aux bruits.

Cette revue de la littérature est en faveur d'un risque potentiel pour la santé des travailleurs associés aux composites à base de fibres de carbone.

4.3.5 Recherches complémentaires souhaitées

Considérant l'absence d'études épidémiologiques fiables, les faibles effectifs rendant difficile la mise en place d'études épidémiologiques puissantes, la multiplicité des sources d'exposition, l'existence de certains résultats discutables, et le manque de données originales, il est encouragé de :

- Renouveler et compléter la recommandation de l'OMS de 1993 qui reste toujours d'actualité, notamment pour les effets à long terme sur l'appareil respiratoire : réaliser des études multicentriques avec des cohortes de taille adaptée, ainsi que des études transversales et longitudinales de la morbidité respiratoire et cutanée, de l'incidence de cancers et de la mortalité par cancer, sous réserve d'une amélioration préalable de la caractérisation des conditions et sources d'exposition.
- Inciter à valoriser le suivi longitudinal réalisé par les médecins du travail, en aménageant le temps et les moyens nécessaires à un recueil de données à visées épidémiologique et de vigilance, à condition de ne pas les détourner de leur objectif fondamental dont le rôle exclusivement préventif consiste à éviter toute altération de la santé du travailleur du fait de leur travail, qui reste prioritaire.
- Sous réserve de certaines adaptations de l'application et d'une harmonisation du codage des nuisances liées aux composites de carbone, le réseau RNV3P peut devenir cet outil de veille épidémiologique dans les services de santé au travail, sur la base d'une participation

volontaire des médecins du travail concernés par la surveillance de salariés exposés aux composites de carbone.

5 Evaluation de l'exposition professionnelle

5.1 Données bibliographiques

5.1.1 Fibres de carbone

En France, il est estimé **31829 salariés** d'établissements mettant en œuvre des fibres de carbone (Moreau B., Grzebyk M., 2008).

Par définition une fibre est une particule solide, naturelle ou artificielle, ayant un diamètre inférieur à 3 µm, une longueur supérieure à 5 µm et un rapport longueur sur diamètre supérieur à 3. Les fibres OMS sont fréquemment qualifiées de fibres alvéolaires.

Des fibres de carbone peuvent être émises lors d'opérations d'usinage, comme l'illustre l'étude réalisée par (Kauffer E., 1990) sur des échantillons collectés en usines¹¹ et lors d'une expérience d'usinage en laboratoire :

Longueur moyenne géométrique, diamètre moyen géométrique et moyenne du rapport longueur/diamètre des fibres observées en microscopie à balayage dans différentes usines et lors d'expérience d'usinage en laboratoire				
Usine	Numéro du prélèvement	Longueur moyenne géométrique (µm)	Diamètre moyen géométrique (µm)	Rapport longueur/diamètre moyen
1	1	1,97	0,33	6,97
	2	1,70	0,28	8,37
3	3	1,93	0,44	4,50
	4	4,33	0,96	4,61
4	5	2,86	0,49	7,68
6	6	2,24	0,54	4,38
Laboratoire	7	3,28	0,54	8,83

Figure 16 : Emission de fibres lors de l'usinage de matériaux composites (Kauffer E., 1990)

En France, il n'existe cependant pas de VLEP pour les fibres de carbone afin de situer ces niveaux d'exposition.

Compte tenu de l'absence de VLEP, des préventeurs ou contrôleurs (exemple de la CRAM Aquitaine) réalisent une analogie à la VLEP de la fibre de verre : 1 f/cm³. C'est également la valeur recommandée dans l'encyclopédie de sécurité et de santé au travail (publiée par le Bureau International du Travail), dans l'état actuel des connaissances.

Aux Etats-Unis, la NASA préconise une VLEP de 3 f/cm³.

¹¹ Les usines visitées utilisaient des matériaux composites à base de fibres d'aramide ou de carbone.

5.1.2 Résines : exposition aux agents chimiques

Les durcisseurs des résines agissent surtout par contact direct au moment de leur incorporation à la résine et lors de la manipulation du mélange « résine + durcisseur ». Une exposition peut également survenir compte tenu des souillures des outils, des postes de travail et de l'ébavurage des pièces coulées. Lors du durcissement à chaud (température pouvant atteindre 240 °C), il peut y avoir des dégagements des constituants volatils des résines ou des durcisseurs, notamment des éthers glycidiques ou des amines (exemple de la triéthylènetétramine, une amine aliphatique). La dégradation thermique des résines ne commencent réellement qu'à partir de 250°C et même vers 350°C pour certaines résines durcies (Fahri R. , 2006).

Le degré et le type de « risque » posés par les composites dépendent en premier lieu de la tâche particulière et du stade de cuisson de la résine au fur et à mesure que le matériau passe de l'état de résine/tissu humide à celui de pièce cuite. Les émissions de composants volatils peuvent être non négligeables avant et pendant la réaction initiale entre la résine et le durcisseur, mais aussi pendant la phase de cuisson. Elles tendent à augmenter dans des conditions de température élevée, et les concentrations dans des zones de travail mal ventilées peuvent aller de l'état de simples traces jusqu'à des niveaux notables. L'exposition cutanée aux composants dans la phase de précuisson est un élément important du « risque total », et elle ne saurait donc être négligée.

En outre, le dégazage de produits de la dégradation des résines peut avoir lieu dans diverses opérations d'usinage qui produisent un échauffement à la surface du composite cuit (Bourcier D., Feldman J.). Ces produits de dégradation sont encore mal connus, mais tendent à varier dans leur structure chimique en fonction de la température et du type de résine. Des particules peuvent être libérées lors de l'usinage des matériaux cuits ou lors de la découpe des préimprégnés qui contiennent des résidus de résines. Des expositions aux gaz émis lors de la cuisson ont également été observées lorsque, du fait d'une mauvaise conception ou d'une mauvaise manipulation des autoclaves, le système de ventilation de ceux-ci ne permet pas d'évacuer efficacement ces gaz.

L'exposition chimique provient notamment des composants de résines n'ayant pas réagi et des solvants lors des opérations de stratification humide. Lorsque la stratification se fait avec des feuilles préimprégnées, il n'y a généralement pas de risque d'inhalation de produits en suspension dans l'air, mais une protection de la peau est nécessaire. Une fois cuites, ces pièces sont relativement inertes. Elles ne présentent plus de risques liés aux réactifs qui les composent (Bourcier D., Feldman J.). Des contaminants peuvent toutefois être libérés sous des formes non prévues par le fabricant et donc non prises en compte sur les fiches de données de sécurité (FDS). Par exemple, la pose et l'enlèvement répétés de bandes partiellement cuites de matériaux composites peuvent libérer des mélanges solvant-résine sous forme d'aérosols, qui ne seront pas convenablement mesurés par les méthodes s'appliquant aux émissions de vapeurs (Bourcier D.R.,1989).

5.2 Données d'exposition disponibles

5.2.1 Fibres de carbone

5.2.1.1 Base de données COLCHIC

Les données de la base COLCHIC sont issues des résultats d'évaluation d'exposition professionnelle obtenus par les Laboratoires Interrégionaux de Chimie des CRAM ainsi que par les Laboratoires Spécialisés de l'INRS sur le territoire français.

Depuis 1987, année de sa création, plus de 850 000 résultats d'analyse ont été intégrés à cette base de données pour environ 900 agents chimiques.

Chaque intervention dans un établissement donne lieu à la constitution d'un dossier dans lequel sont codifiées les informations relatives à l'établissement et aux prélèvements effectués :

- coordonnées administratives de l'établissement (secteur d'activités, région...) ;
- poste de travail où ont été effectuées les mesures ;
- conditions de réalisation des prélèvements (volume, durée, méthode, type de prélèvement...) ;
- conditions analytiques.

Tous les résultats archivés dans cette base ont été obtenus à l'aide de techniques de prélèvement et d'analyse de l'air des lieux de travail normalisées ou élaborées par les LIC et l'INRS (Metropol).

Les informations contenues dans COLCHIC proviennent des interventions menées pour des motifs très divers dans les établissements du régime général de la Sécurité Sociale en France. De ce fait, et compte tenu de la diversité des motifs à l'origine de ces interventions, COLCHIC ne saurait prétendre à une description exhaustive des situations d'exposition professionnelle en France. Malgré cette limite, COLCHIC est un outil qui permet de repérer et de quantifier les nuisances chimiques en milieu professionnel

Une extraction de cette base, concernant l'exposition aux fibres de carbone, a été réalisée par rapport aux secteurs d'activité. Plus de 80% des données sont issues des 3 secteurs d'activités suivants:

- la construction aéronautique et spatiale (NAF 3030Z)
- le tissage (code NAF 1320Z)
- le nettoyage courant des bâtiments (NAF 8121Z)

De plus, pour l'ensemble de ces secteurs d'activité, une extraction des données a été effectuée relativement aux tâches suivantes :

- fabrication de pièces en matériaux composites,
- usinage par enlèvement de matière,
- filature, tissage, confection de textile.

546 résultats d'analyse, soit **seulement 0,06% du nombre total de résultats d'analyse archivés dans COLCHIC**, concernent les fibres de carbone, répartis en :

- 201 résultats liés à des prélèvements réalisés à poste fixe (prélèvements d'ambiance),
- 345 résultats liés à des prélèvements au poste de travail (prélèvements individuels).

La méthode de prélèvement/analyse mise en œuvre pour l'obtention de ces résultats correspond à la norme XP X 43-269 : 2002, qui est la méthode réglementaire pour mesurer les expositions professionnelles aux fibres d'amiante. Ses caractéristiques essentielles sont :

- Prélèvement sur membrane en ester de cellulose quadrillé de diamètre 25 mm
- Débit de 1 à 6 L/min
- Durée de prélèvement fonction de la concentration attendue en fibres
- La membrane est transparisée après prélèvement, puis observée au microscope optique à contraste de phase (MOCP). Le grossissement utilisé est de 400 à 500
- Les fibres dénombrées sont de dimension $L > 5 \mu\text{m}$, $D < 3 \mu\text{m}$ et $L/D > 3$ où L est la longueur et D le diamètre de la fibre. La sensibilité de la méthode ne permet de prendre en compte que les fibres de diamètre supérieur à $0,25 \mu\text{m}$.

→ La méthode ne permet pas d'identifier la nature des fibres

→ Les résultats sont exprimés en nombre de fibres par cm^3 d'air prélevé

Les analyses ont concerné les fibres « OMS » de dimensions $L > 5 \mu\text{m}$, $D < 3 \mu\text{m}$ et $L/D > 3$, ainsi que les fibres de dimensions $L > 5 \mu\text{m}$, $D > 3 \mu\text{m}$ et $L/D > 3$.

Les résultats extraits de COLCHIC sont synthétisés dans les tableaux suivants.

Ensemble des prélèvements (f/cm^3) :

Type de fibres	Type de prélèvement	Nb de mesures	Moyenne	Etendue	Médiane
$L > 5 \mu\text{m}$, $D < 3 \mu\text{m}$	ambiance	104	0,07	<0,01-1,27	0,02
$L > 5 \mu\text{m}$, $D > 3 \mu\text{m}$	ambiance	97	0,02	<0,01-0,15	0,01
$L > 5 \mu\text{m}$, $D < 3 \mu\text{m}$	individuel	186	0,16	0,01-2,37	0,08
$L > 5 \mu\text{m}$, $D > 3 \mu\text{m}$	individuel	159	0,06	<0,01-0,60	0,03

Secteur du textile (f/cm^3) :

Type de fibres	Type de prélèvement	Nb de mesures	Moyenne	Etendue	Médiane
$L > 5 \mu\text{m}$, $D < 3 \mu\text{m}$	ambiance	19	0,03	<0,01-0,24	0,01
$L > 5 \mu\text{m}$, $D > 3 \mu\text{m}$	ambiance	17	0,01	<0,01-0,05	0,01
$L > 5 \mu\text{m}$, $D < 3 \mu\text{m}$	individuel	11	0,05	0,01-0,25	0,02
$L > 5 \mu\text{m}$, $D > 3 \mu\text{m}$	individuel	10	0,03	<0,01-0,06	0,02

Secteurs de la construction aéronautique et spatiale & de la fabrication d'équipements d'aide à la navigation (f/cm^3) :

Type de fibres	Type de prélèvement	Nb de mesures	Moyenne	Etendue	Médiane
$L > 5 \mu\text{m}$, $D < 3 \mu\text{m}$	ambiance	62	0,04	<0,01-0,15	0,02
$L > 5 \mu\text{m}$, $D > 3 \mu\text{m}$	ambiance	60	0,01	<0,01-0,15	0,01
$L > 5 \mu\text{m}$, $D < 3 \mu\text{m}$	individuel	134	0,14	0,01-2,37	0,08
$L > 5 \mu\text{m}$, $D > 3 \mu\text{m}$	individuel	115	0,06	<0,01-0,60	0,04

Fabrication de pièces en matériaux composites (f/cm^3) :

Type de fibres	Type de prélèvement	Nb de mesures	Moyenne	Etendue	Médiane
$L > 5 \mu\text{m}$, $D < 3 \mu\text{m}$	ambiance	34	0,03	0,01-0,10	0,02
$L > 5 \mu\text{m}$, $D > 3 \mu\text{m}$	ambiance	33	0,01	<0,01-0,15	0,01
$L > 5 \mu\text{m}$, $D < 3 \mu\text{m}$	individuel	78	0,11	0,01-0,91	0,07
$L > 5 \mu\text{m}$, $D > 3 \mu\text{m}$	individuel	71	0,04	<0,01-0,16	0,03

Usinage par enlèvement de matière (f/cm^3) :

Type de fibres	Type de prélèvement	Nb de mesures	Moyenne	Etendue	Médiane
L>5µm, D<3µm	ambiance	18	0,07	<0,01-0,21	0,06
L>5µm, D>3µm	ambiance	14	0,03	<0,01-0,08	0,02
L>5µm, D<3µm	individuel	34	0,28	0,01-2,37	0,13
L>5µm, D>3µm	individuel	21	0,08	<0,01-0,25	0,05

Filature, tissage, confection de textile (f/cm³) :

Type de fibres	Type de prélèvement	Nb de mesures	Moyenne	Etendue	Médiane
L>5µm, D<3µm	ambiance	27	0,03	<0,01-0,24	0,01
L>5µm, D>3µm	ambiance	25	0,01	<0,01-0,05	0,01
L>5µm, D<3µm	individuel	38	0,06	0,01-0,25	0,02
L>5µm, D>3µm	individuel	33	0,04	<0,01-0,28	0,02

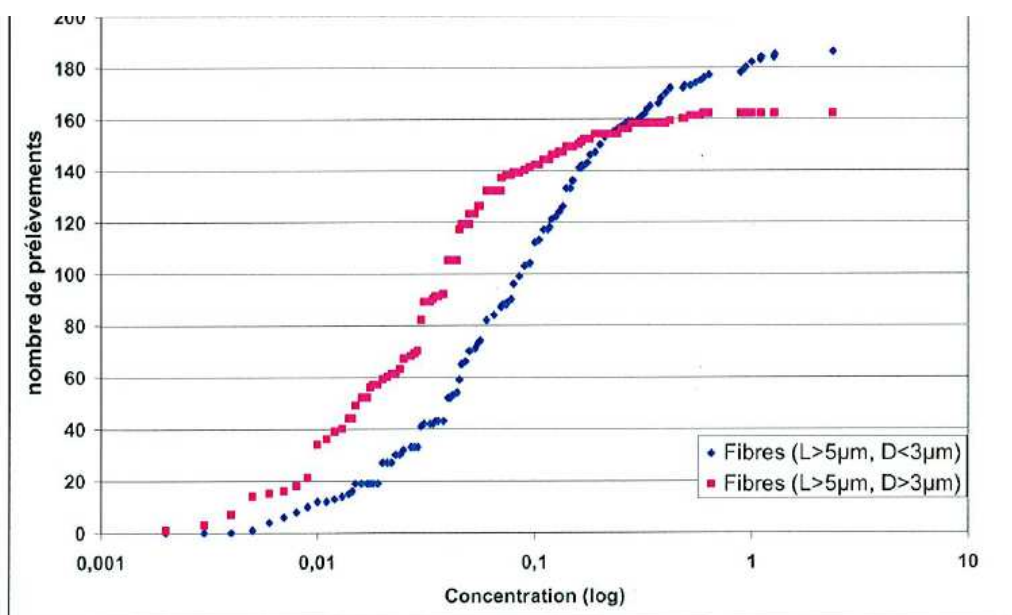


Figure 17 : Fréquence cumulée pour les prélèvements individuels

Il faut souligner que la technique analytique utilisée (microscopie optique à contraste de phase) ne permet pas d'identifier la nature chimique des fibres. La spécificité des fibres de carbone a cependant été obtenue au moyen du préleveur qui, mettant à profit sa connaissance de l'entreprise concernée et des produits et matériaux mis en œuvre, indiquait que les fibres présentes sur le filtre étaient probablement des fibres de carbone.

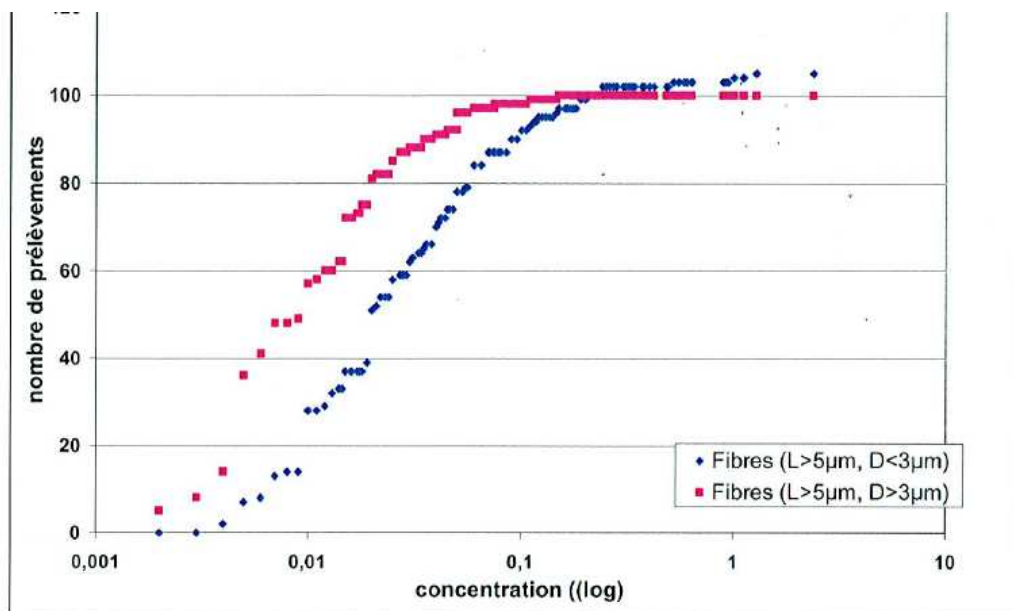


Figure 18 : Fréquence cumulée pour les prélèvements ambiants

Les observations suivantes peuvent être faites à partir de ces résultats :

- les valeurs correspondant aux prélèvements individuels sont supérieures à celles qui correspondent aux prélèvements d'ambiance
- les concentrations en fibres de diamètre inférieur à 3 µm sont supérieures aux concentrations en fibres de diamètre supérieur à 3 µm, tant en ce qui concerne les prélèvements individuels que les prélèvements d'ambiance

Dès lors, les concentrations maximales correspondent aux fibres de critères dimensionnels $L > 5\mu\text{m}$ et $D < 3\mu\text{m}$, prélevées au poste de travail (prélèvement individuel). Ces résultats figurent en gras dans les tableaux ci-dessus.

On peut observer que dans le secteur d'activité de fabrication de pièces en matériaux composites, les résultats obtenus à partir de 78 prélèvements font apparaître une concentration de fibres de dimensions $L > 5\mu\text{m}$ et $D < 3\mu\text{m}$ comprise entre 0,01 et 0,91 f/cm³, avec une moyenne de 0,11 f/cm³ et une médiane de 0,07 f/cm³.

Les données d'exposition par profession

Lors des interventions en entreprises, la profession des salariés, ayant fait l'objet d'une mesure d'exposition, a été codifiée en utilisant le Répertoire Opérationnel des Métiers et des Emplois (ROME, 1993) de l'Agence Nationale Pour l'Emploi (ANPE). Les niveaux d'exposition pour les professions les plus fréquemment codifiées sont reportés dans le tableau ci-dessous. Les professions indiquées dans ce tableau représentent 80 % des mesures d'exposition aux fibres de carbone.

Tableau 6 : Dénombrement des métiers exposés aux fibres de carbone

Code ROME	Libellé	Nombre de résultats	
		Fibres (L>5µm, D<3µm)	Fibres (L>5µm, D>3µm)
99999	non renseigné	248	214
45113	opérateur sur machines de formage des matières plastiques ou du caoutchouc	24	24
44131	agent de montage-assemblage de la construction	9	9
46121	conducteur de machines de filature textile	9	9
44135	ajusteur mécanicien	4	9
46125	opérateur d'assemblage-montage des industries de l'habillement et autres fabrications à base d'étoffes	1	1
46222	bobinier-receveur des industries graphiques	1	1

Evolution des concentrations dans le temps

On constate en outre, une évolution très nette des concentrations en fibres dans le temps dans l'intervalle 1987 – 2009 ainsi que l'illustrent les deux graphiques suivants :

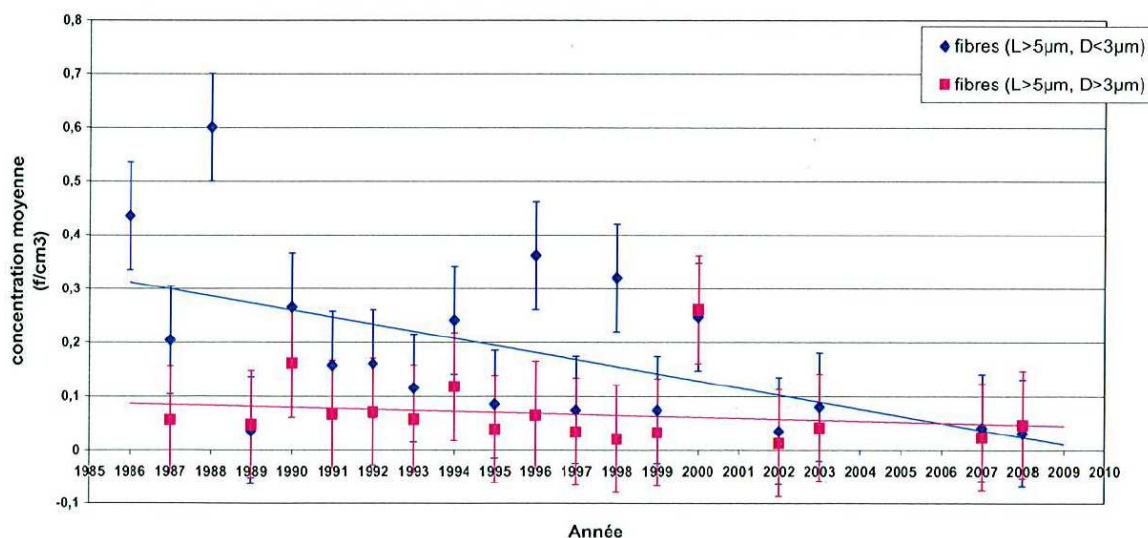


Figure 19 : Evolution des concentrations moyennes pour les prélèvements individuels

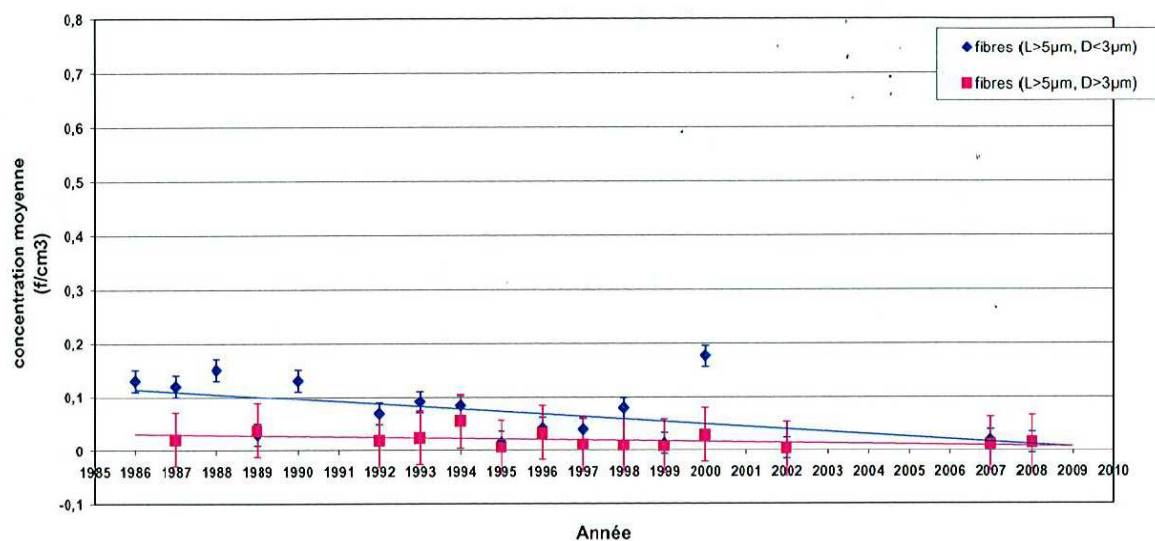


Figure 20 : Evolution des concentrations moyennes pour les prélèvements d'ambiance

Il apparaît nettement que la concentration moyenne mesurée en fibres de carbone dans les secteurs d'activité considérés, est en constante diminution depuis 1986, année de création de COLCHIC, passant de 0,3 f/cm³ en 1986 à 0,02 f/cm³ en 2008.

5.2.1.2 Autres données

Peu de données d'exposition professionnelle aux fibres de carbone sont disponibles en dehors de la base de données COLCHIC, dans laquelle seulement 0,06% des résultats d'analyse archivés depuis 1987 les concernent.

Cependant, un rapport du Bureau Veritas en date du 17/04/2008 rédigé suite à une intervention dans un établissement de l'aéronautique, fait état de résultats de concentration en fibres de carbone mesurés lors d'opérations de perçage de panneaux composites à base de fibres de carbone.

De même que pour les résultats de COLCHIC, la méthode de prélèvement/analyse mise en œuvre pour l'obtention de ces résultats correspond à la norme XP X 43-269 : 2002. Les analyses effectuées au moyen d'un microscope optique à contraste de phase (MOCP), ont concerné les fibres « OMS » de dimensions L>5 µm, D<3 µm et L/D>3, ainsi que les fibres de dimensions L>5 µm, D>3 µm et L/D>3.

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Point de mesure	Type de prélèvement	Type de fibres	Concentration (f/cm ³)
2	individuel	L>5µm, D<3µm	0,006
		L>5µm, D>3µm	<0,002
4	ambiance	L>5µm, D<3µm	<0,003
		L>5µm, D>3µm	<0,002
10	ambiance	L>5µm, D<3µm	0,002
		L>5µm, D>3µm	<0,002

Ces quelques résultats confirment les observations faites à partir de COLCHIC, à savoir :

- la valeur correspondant au prélèvement individuel est supérieure à celles qui correspondent aux prélèvements d'ambiance ;
- les concentrations en fibres de diamètre inférieur à 3 μm sont supérieures aux concentrations en fibres de diamètre supérieur à 3 μm , tant en ce qui concerne les prélèvements individuels que les prélèvements d'ambiance.

5.2.1.3 Dimensions des fibres / Métrologie

Le diamètre des fibres de carbone est compris entre 5 et 15 μm , mais une fraction respirable significative (de 5% dans les expériences de la NASA à 41% dans des usines de fabrication) est souvent présente. De plus, des manipulations importantes peuvent scinder ces fibres en microfibrilles plus fines pénétrant mieux les voies aériennes (Eniafe-Eveillard M., 2009).

En effet, certaines opérations peuvent entraîner une réduction du diamètre de ces fibres :

- l'usinage, le sciage, le ponçage ...
- l'incinération qui dépend du type de résine utilisée (l'incinération des composites à base de résines époxydiques en libère plus que celle de composites à base de résines phénoliques).

En ce qui concerne la méthode d'analyse, E. Kauffer (INRS) considère (audition du 15/06/2009) que les fibres comptées par MOCP (microscopie optique à contraste de phase) correspondent pour une part importante aux éclats de résine composite plutôt qu'aux fibres clivées (Kauffer E., 1990).

Selon E. Kauffer, il est intéressant d'utiliser la MEB (microscopie électronique à balayage) car elle permet l'observation directe du filtre. Par contre, la META (microscopie électronique à transmission analytique) est plus compliquée à mettre en œuvre et conduit à une sous-estimation des fibres les plus épaisses.

Sous réserve d'une étude plus approfondie, la méthode d'analyse la plus appropriée paraît être la MEB.

Il serait particulièrement intéressant que des campagnes de prélèvement d'atmosphère couplées à la mise en œuvre de cette technique d'analyse aient lieu dans les différents secteurs d'activité dans lesquels les fibres de carbone sont mises en œuvre, afin de pouvoir évaluer l'exposition des opérateurs aux fibres de carbone sans que la présence de fragments de particules ne puissent interférer.

5.2.2 Poussières

Des prélèvements de poussières inhalables et de poussières alvéolaires ont été réalisés lors d'opérations d'usinage de panneaux composites renforcés aux fibres de carbone dans une entreprise du secteur de l'aéronautique (LICO – CRAM Pays de la Loire – dossier 7209 de 2007). L'usinage comportait des opérations d'ajustage, d'ébavurage et de perçage de pièces.

La proportion massique en poussières inhalables mesurée était nettement plus importante que la proportion de poussières alvéolaires, quels que soient l'outil utilisé et le type de tâche concerné.

Ceci est confirmé par les résultats figurant dans le rapport du Bureau Veritas en date du 17/04/2008 rédigé suite à une intervention dans un établissement de l'aéronautique lors

d'opérations de perçage de panneaux composites à base de fibres de carbone (cf. paragraphe 5.2.1.2). Ces résultats sont présentés dans le tableau suivant

Point de mesure	Type de prélèvement	Fraction de l'aérosol	Concentration (mg/m ³)	VLEP-8h (mg/m ³)
1	individuel	inhalable	<0,18	10
		alvéolaire	<0,12	5
2	individuel	inhalable	<0,18	10
3	ambiance	inhalable	2,34	-
		alvéolaire	<0,10	-
4	ambiance	inhalable	<0,19	-
5	ambiance	inhalable	<0,20	-
		alvéolaire	<0,12	-
6	ambiance	inhalable	<0,18	-
7	ambiance	inhalable	<0,10	-
		alvéolaire	<0,11	-
8	ambiance	inhalable	<0,20	-
9	ambiance	inhalable	<0,17	-
		alvéolaire	<0,12	-
10	ambiance	inhalable	<0,17	-

On constate en outre que ces valeurs de concentration sont très faibles par rapport aux VLEP-8h correspondantes et qui sont relatives aux poussières inhalables sans effets spécifiques.

Ceci est confirmé par les résultats d'une campagne de prélèvements de poussières inhalables réalisés lors d'opérations de découpe de pièces de tissus de fibres de carbone imprégnés par de la résine époxydique ainsi que lors d'opérations d'arasage d'usinage de divers matériaux constitués de fibres de carbone imprégnées de résine époxydique ou de tissu de fibres de carbone sec. (LTX – CRAM Ile de France – dossier 0153 de 2006).

Ces résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Point de mesure	Type de prélèvement	Fraction de l'aérosol	Concentration (mg/m ³)	VLEP-8h (mg/m ³)
1	individuel	inhalable	0,43	10
2	individuel	inhalable	0,37	10
3	individuel	inhalable	1,23	10
4	ambiance	inhalable	0,08	-
5	ambiance	inhalable	0,05	-
6	ambiance	inhalable	0,07	-

On constate également que ces valeurs de concentration sont très faibles par rapport à la VLEP-8h correspondante.

Des prélèvements de poussières émises lors de la mise en œuvre de fibres de carbone en vue de la fabrication de fils techniques (« NOMEX » et « CARBONE ») utilisés dans les matériaux composites dans le secteur d'activité de l'aéronautique. (LICT – CRAM Nord Picardie – dossiers 0161 de 2000 et 0048 de 2007).

Ces résultats sont présentés dans les deux tableaux suivants :

Point de mesure	Type de prélèvement	Fraction de l'aérosol	Concentration (mg/m ³)	VLEP-8h (mg/m ³)
3	ambiance	inhalable	<0,27	-
5	ambiance	inhalable	<0,27	-
6	ambiance	inhalable	<0,29	-

(dossier 0161 de 2000)

Point de mesure	Type de prélèvement	Fraction de l'aérosol	Concentration (mg/m ³)	VLEP-8h (mg/m ³)
4	ambiance	inhalable	0,14	-
6	ambiance	inhalable	0,20	-
12	ambiance	inhalable	0,50	-

(dossier 0048 de 2007)

Ces valeurs de concentration de poussières sont également très faibles.

En revanche, des opérations d'ajustage sur des matériaux composites en carbone n'étant pas bien documentées, des prélèvements d'atmosphère ont été réalisés en 2003 par un industriel du secteur d'activité de l'aéronautique, afin d'évaluer l'exposition aux poussières « totales » (fraction maximale collectée de l'aérosol), aux poussières inhalables et aux poussières alvéolaires émises lors de travaux d'ajustage de « cornières brisées » d'avions.

Les valeurs de concentration de ces poussières sont plus élevées que celles des tableaux ci-dessus. Elles sont rassemblées dans le tableau suivant.

Point de mesure	Type de prélèvement	Fraction de l'aérosol	Concentration (mg/m ³)	VLEP-8h (mg/m ³)
4	individuel	totale	5,3	10
4	individuel	alvéolaire	1,1	5
2	ambiance	inhalable	0,7	-
1	individuel	inhalable	15,9	10
3	ambiance	totale	3	-

3	ambiance	alvéolaire	0,04	-
---	----------	------------	------	---

Ces résultats confirment que les valeurs de concentration sont plus élevées pour les prélèvements individuels que pour les prélèvements d'ambiance et que les concentrations de poussières totales sont supérieures à celles des poussières alvéolaires.

Par ailleurs, l'examen au microscope optique (grossissements 100 et 200) des prélèvements de poussières lors des opérations d'ajustage, a révélé la présence de fibres de carbone qui conservent leur diamètre initial de 7 µm et dont la longueur peut varier de 10 à 100 µm. Il a de plus été observé la présence d'agglomérats constitués de débris de plusieurs fibres.

Le LICO de la CRAM des Pays de la Loire a confirmé ces résultats lors d'une intervention réalisée en 2007 dans le même établissement lors de travaux d'ajustage de cornières brisées et de découpe de pattes de manutention (LICO – CRAM Pays de la Loire – dossier 7100 de 2007).

A l'ajustage des cornières brisées, la concentration en poussières inhalables au poste de travail atteignait les valeurs de 1,7 – 1,9 et 2 mg/m³. A la découpe des pattes de manutention, la concentration en poussières inhalables au poste de travail était de 7,3 mg/m³.

Dans une étude réalisée par la CRAMIF en décembre 2002 sur l'usinage à froid des freins carbones dans une entreprise ayant une activité de maintenance et de réparation des freins d'avions fabriqués en composites carbone/carbone, les conclusions ont été les suivantes :

- ➔ Les fibres observées ont un diamètre >5µm et sont relativement courtes (40 à 60 µm). Elles sont dites “ non respirables ”.
- ➔ Les poussières sont composées de particules de taille très variable d'un diamètre allant de moins de 3 µm à plusieurs dizaines de µm. Les particules les plus fines sont susceptibles de provoquer une surcharge pulmonaire pouvant conduire à des pneumoconioses.

Les valeurs limites applicables aux poussières de carbone sont celles des poussières sans effet spécifique : 5 mg/m³ en poussières alvéolaires, 10 mg/m³ en poussières totales

Suite à cette étude, l'entreprise a décidé de ne pas usiner les composites carbone. Elle a conduit une année plus tard une deuxième campagne de prélèvement toujours réalisée par la CRAMIF en avril 2003 : la fraction alvéolaire de l'aérosol a été prélevée en utilisant une cassette d'un diamètre de 37 mm en configuration fermée, avec un orifice d'entrée de 4 mm, équipée d'un filtre taré en fibres de quartz, préalablement calciné à 600°C pendant 12 heures, placée en aval d'un cyclone de 10 mm reliée à une pompe régulée assurant un débit de 1,7 litre d'air par minute environ.

Une autre technique analytique utilisée a été relevée lors des auditions : le carbone contenu dans les particules diesel est habituellement considéré comme étant composé de deux fractions, le carbone « élémentaire » et le carbone « organique ». L'analyse par coulométrie (après combustion du filtre) permet de doser ces deux fractions. L'échantillon examiné provient de la fraction alvéolaire des aérosols prélevés dans l'atmosphère.

Les résultats sont présentés ci-dessous :

Lieu de prélèvement	Durée (minutes)	Carbone total (mg/m ³)	Indice d'exposition*
VME		0.3	
ATELIER FREINS : près de la table de démontage	192	0.052	0.17

ATELIER FREINS : près du chariot au poste de démontage	177	0.062	0.21
--	-----	-------	------

*L'indice d'exposition permet de se situer par rapport à la VME. Indice d'exposition = Valeur mesurée / VME

Les études de métrologie conduites par cette entreprise montrent toute la difficulté rencontrée sur le terrain pour prendre en compte les composites de carbone. Les mesures de polluants atmosphériques sont comparées sans justification et selon le cas à des VLEP de fibres de verres, de poussières à effets non spécifiques voire à des particules de diesel.

Une harmonisation des méthodes de prélèvement et de mesures des éléments dégagés lors du ponçage, usinage, etc des composites de carbone est indispensable.

5.2.3 Autres agents chimiques

Outre les fibres de carbone mises en œuvre ou émises lors de l'usinage et les poussières inhalables ou alvéolaires, les agents chimiques auxquels peuvent être exposés les opérateurs proviennent des composants de la matrice organique, des substances auxiliaires émises en cours de fabrication ou des produits de dégradation thermique.

Les données d'exposition disponibles ou recueillies au cours des auditions menées dans le cadre de l'instruction de la saisine, sont peu nombreuses.

On peut cependant citer les résultats d'une intervention réalisée par le LICA de la CRAM d'Aquitaine en 1997 dans une entreprise de fabrication de fibres de carbone à partir de polyacrylonitrile (PAN).

Après oxydation, la fibre de carbone est carbonisée par pyrolyse, puis subit une graphitisation à une température supérieure à 2000°C. De l'acide cyanhydrique (HCN) et de l'ammoniac (NH₃) peuvent alors être émis dans l'atmosphère du local (cf paragraphe 3.2.1).

Les concentrations en ces polluants mesurées sur des périodes de 15 et de 60 minutes sont les suivantes :

Lieu de prélèvement	Durée du prélèvement	Substance	Concentration (mg/m ³)	VLEP-8h (mg/m ³)	VLCT (mg/m ³)
Hotte pré-graphitisation Côté droit nid abeille et lèvres fermés	15 min	HCN	5,78	2	10
	60 min	HCN	8,5	2	10
	15 min	NH ₃	2,4	7	14
	60 min	NH ₃	1,4	7	14
Hotte pré-graphitisation Côté gauche nid abeille et lèvres fermés	15 min	HCN	5,3	2	10
	60 min	HCN	6,5	2	10
	15 min	NH ₃	1,3	7	14
	60 min	NH ₃	1,4	7	14
Hotte pré-graphitisation Côté droit nid abeille	15 min	HCN	6,7	2	10
	60 min	HCN	7,9	2	10
	15 min	NH ₃	2,8	7	14

Lieu de prélèvement	Durée du prélèvement	Substance	Concentration (mg/m ³)	VLEP-8h (mg/m ³)	VLCT (mg/m ³)
et lèvres ouverts	60 min	NH ₃	1,6	7	14
Hotte pré-graphitisation Côté droit nid abeille et lèvres ouverts	15 min	HCN	4,0	2	10
	60 min	HCN	4,8	2	10
	15 min	NH ₃	1,6	7	14
	60 min	NH ₃	1,4	7	14

On remarque que les valeurs de concentration en HCN et NH₃ sont élevées et que les mesures de HCN effectuées pendant une heure dépassent dans tous les cas la VLEP-8h (en gras dans le tableau).

La VLEP des composés identifiés lors des auditions (Tableau 4 et Tableau 5) est indiquée à titre indicatif en annexe 9 (d'après la base de données Gestis¹²).

5.2.4 Conclusion

On remarque que les données d'exposition relatives à la fabrication des fibres de carbone, des matériaux composites à base de fibres de carbone, ainsi qu'à la mise en œuvre et l'usinage de ces matériaux, sont en nombre très faible eu égard aux données d'exposition professionnelle dont on dispose. C'est ainsi que les données de la base COLCHIC relatives à ces fibres ne représentent que moins de 0,1% de son contenu.

De plus, l'absence de VLEP relative aux fibres de carbone ne favorise pas la mise en œuvre de la métrologie atmosphérique dans ce domaine, aucune méthode n'ayant d'ailleurs été validée en rapport avec ces fibres.

Concernant les poussières issues de l'usinage (ponçage, grattage, polissage, etc.) de ces matériaux, elles ont été comparées à des VLEP de poussières à effets non spécifiques or rien ne permet à l'heure actuelle d'objectiver que les poussières émanant de ces matériaux sont sans effet.

Par ailleurs, comme expliqué plus haut les matériaux composites contiennent non seulement des fibres mais également des résines avec de nombreuses substances chimiques. Aucune campagne de prélèvement et de mesure de ces substances n'a été conduite à notre connaissance auprès des industries auditionnées alors que plusieurs substances utilisées sont classées CMR (cf Tableau 4). Certains procédés de fabrication sont également susceptibles de générer des produits de dégradation (HAP notamment lors du cracking).

¹² http://www.dguv.de/bgia/en/gestis/limit_values/index.jsp, site consulté le 30/10/09.

6 Moyens et mesures de prévention du risque

La fabrication, l'emploi et la manipulation de composites de carbone présentent plusieurs phases durant lesquelles les intervenants sont susceptibles d'être exposés à des substances, mélanges et articles de nature différente (cf étude de filière) :

- Les phases de fabrication des fibres de carbone, avec des risques d'exposition aux agents d'ensimage, aux composés volatils émis lors des phases d'oxydation et de carbonisation, et plus ponctuellement aux poussières,
- Les phases de transformation en matériaux composites, où les risques sont liés majoritairement à la présence des formulations à base d'époxydes (résines thermodurcissables), et plus ponctuellement dans la mise en œuvre des thermoplastiques, puis de solvants et des différents additifs utilisés dans la formulation des résines,
- Les phases d'emploi et de mise en forme finale des pièces de composites de carbone (composites carbone-résine, composites carbone-carbone).

Les mesures de prévention et de protection pour chacune de ces phases sont décrites ci-après, et comparées aux mesures mises en œuvre sur les sites auditionnés. Elles correspondent aux dangers mentionnés au chapitre 4.

6.1 Les moyens de prévention et les risques associés relevés lors des auditions

6.1.1 La fabrication des fibres de carbone ou leur assemblage

Les procédés de fabrication des fibres de carbone exigent que l'atmosphère respecte des conditions particulières tant dans les procédés d'oxydation à l'air que dans la carbonisation ou la graphitisation. De ce fait, les atmosphères de travail sont précisément contrôlées tant par des dispositifs isolant la matière en cours de transformation des zones de travail que par des moyens d'aspiration puis de traitement des gaz toxiques ou nocifs pouvant être émis par le procédé. Des moyens complémentaires de détection de présence de gaz toxiques ou nocifs alertent de toute anomalie.

Le procédé d'aiguilletage puis les opérations de chargement et de déchargement des fours impliquent une exposition aux poussières quelquefois non qualifiées (poussières non spécifiques).

6.1.2 La transformation en matériaux composites

Les aspirations sont peu utilisées lors de la manipulation des pièces de grandes dimensions avant application de résines (mise en place des différentes couches de matériau par exemple) en raison des difficultés techniques que ceci comporte et de l'absence d'émissions visibles ou significatives relevées lors de la mesure à ces postes.

La préparation des résines avant imprégnation, injection, moulage ou coulée s'effectue dans des installations ventilées ou le plus souvent dans des systèmes clos dès lors que des résines sont injectées ou moulées. La mise en œuvre des différentes résines est réalisée sur les pièces pouvant être de grande dimension, placées dans des moules ensuite fermés pour permettre la

polymérisation des résines. Le risque principal à ce niveau est l'emploi de ces résines pouvant engendrer une exposition par contact cutané. Peu d'émissions de composés des résines, de durcisseurs ou de solvants sont attendues à ce point lorsque le moule est fermé (à l'exception des installations qui réalisent le vide dans le moule pour permettre une imprégnation homogène de la pièce et qui rejettent dans l'atelier) et aucune émission de poussière n'est présente. Il est à noter que l'emploi des durcisseurs des résines époxydes est susceptible de générer des émissions atmosphériques à l'exception des procédés de polymérisation où ces substances sont mises en œuvre sous vide. Cependant, dans ces deux derniers cas cités ici, un risque lié à l'émission dans un atelier des extractions des machines fonctionnant par chauffage pour l'injection ou la polymérisation et/ou travaillant sous vide a été souligné. Un risque lié à la présence éventuelle de résines et de leurs adjuvants incorrectement polymérisés a pu être relevé et ce principalement lors du démoulage des loupés. Le risque d'émission des durcisseurs non complètement polymérisés lors du ponçage ou des pièces fraîchement moulées a été évoqué mais n'a pu faire l'objet d'une analyse précise faute de données disponibles.

Le démoulage laisse échapper les vapeurs des substances volatiles encore présentes sur la surface des moules ou des pièces. Ici aussi, aucune émission de poussière n'est attendue.

6.1.3 L'emploi et la mise en forme finale des pièces de composites de carbone

Cette activité génère des poussières souvent fines (cf paragraphe 5.2.2) émises lors du travail mécanique et de l'usinage des pièces finies, ou des activités de réparation des pièces en composites éventuellement endommagées.

La captation des poussières est organisée soit par le biais de systèmes d'aspiration en voie sèche soit plus ponctuellement par des systèmes d'aspiration en voie humide : ce dernier cas est réservé aux pièces de grande dimensions où des travaux d'usinage font appel à des équipements partiellement automatisés pouvant réaliser plusieurs opérations très précises sur une seule pièce.

Les aspirations par voie sèche

Deux technologies d'efficacité différente ont été rencontrées lors des auditions :

- Les aspirations de faibles dimensions réservées à des travaux précis et ponctuels, aspirations réalisées par des gaines de 30 à 40 mm ouvertes (à gueule bée) posées par l'opérateur au plus près de la zone de travail et raccordées à une aspiration centralisée munie de filtres et/ou de cyclones. Les éléments solides sont recueillis en partie basse du dispositif, les effluents gazeux émis en sortie de filtration sont rejetés à l'atmosphère. Les moyens de filtration peuvent être installés à proximité des bâtiments ou, pour un cas, dans les zones de passage entre deux ateliers. Les aspirations sont munies de registres permettant de refermer les points d'aspiration lorsqu'ils ne sont pas utilisés, et pour certains, agissent sur des extracteurs à vitesse variable. Un cas d'emploi d'aspirateurs portatifs a été relevé, l'opérateur utilisant un aspirateur dans un sac à dos pour enlever les poussières émises lors de travaux d'usinage.
- Les aspirations réalisées au moyen de tables aspirantes ou de systèmes enveloppants restent une minorité : dans un cas précis d'opération de meulage avec une meuleuse d'angle portative, il a été constaté que l'éjection des poussières s'effectuait à des vitesses supérieures et en sens opposé au flux de captation, générant ainsi une pollution par déposition de poussières fines sur des surfaces horizontales à plusieurs mètres du poste concerné. D'autres travaux de nettoyage des fours de formation des composites exposent les opérateurs à des empoussièrerements potentiellement élevés et ces travaux ne permettent pas l'emploi de moyens d'aspiration centralisés. Enfin, sur certains sites, les tables d'aspiration sont raccordées à des filtres dits HEPA, à haute efficacité.

Les données sur l'efficacité des moyens d'aspiration localisée n'ont pu nous être communiquées : les vitesses d'air estimées par expérience montrent des vitesses faibles au droit de l'orifice

d'aspiration des systèmes localisés non enveloppants, de l'ordre de celles utilisées dans les aspirations de vapeurs de solvants en atmosphère calme, vitesses décroissant rapidement pour ne plus atteindre qu'une valeur de 7 % de la vitesse initiale au plus, à une distance égale au diamètre de l'orifice d'aspiration.

La compensation de l'air extrait est assurée mécaniquement pour les installations de fort débit. Les extractions de petites tailles utilisent les apports d'air neuf des ateliers pour permettre la compensation des volumes extraits.

Les données sur l'efficacité des moyens de filtration ne nous ont pas été transmises.

Le devenir des poussières collectées en fond de cyclone, ou évacuées après décolmatage des filtres n'a pu être communiqué avec précision lors des auditions. De la même façon, les précautions prises lors des opérations de maintenance des extractions, des filtres ou de leurs équipements associés, ou lors de l'évacuation et de la collecte du transport et de la destruction des poussières n'ont pas été disponibles.

Les aspirations par voie humide

- Les aspirations sont de grandes dimensions et raccordées à une installation centralisée munie de filtres et/ou de cyclones. Le choix du procédé d'aspiration en voie humide est dicté par les caractéristiques des moyens d'usinage travaillant à des vitesses élevées et demandant une lubrification des outils de coupe lors du travail de matériaux de composites contenant des pièces métalliques ou par le choix de moyens de découpe à jet d'eau.

Dans ce procédé d'aspiration, les outils de perçage ou de découpe sont placés sur un support (unités de perçage automatique) qui réalise l'enclassement de la partie travaillante des outils et permet ainsi une étanchéité de la zone concernée. Les effluents collectés dans un réseau de transfert sont recueillis en partie basse du dispositif de collecte après filtration (cyclones et/ou filtres adaptés au traitement en voie humide avec un décolmatage automatique), les effluents gazeux sont émis à l'atmosphère. Les moyens de filtration peuvent être installés à proximité des bâtiments et leurs exutoires placés au-dessus des toitures de ces derniers.

L'absence de données sur l'efficacité des moyens d'aspiration n'a pas permis de réaliser une étude spécifique, et il en va de même pour les valeurs de rejet résiduel en sortie de filtre.

Tout comme pour les aspirations par voie sèche, les précautions prises lors des opérations de maintenance des extractions, des filtres ou de leurs équipements associés, ou lors de l'évacuation et de la collecte du transport et de la destruction des poussières n'ont pas été disponibles.

6.1.4 Filières aval

Ces filières sont principalement celles dont l'activité est sans lien direct avec les composites de carbone : personnels des entreprises de collecte, de transport et d'élimination des déchets de composites, personnels des entreprises chargées du nettoyage de vêtements de travail, éventuellement prestataires intervenant pour des opérations de maintenance d'équipements ou d'installations où les poussières peuvent être présentes comme par exemple dans les installations de ventilation, opérations de nettoyage des pièces et matériels salis par des boues résultant de la découpe au jet d'eau.

6.1.5 Mesures de protection individuelle

Le port des équipements de protection individuelle vient compléter ou pallier les insuffisances des mesures de prévention générale et collective.

D'après les auditions, les opérateurs travaillant sur les composites de carbone dans les différents stades de fabrication ou d'emploi sont majoritairement équipés :

- De vêtements de travail ou des combinaisons textile souvent à manches longues et serrés aux extrémités afin d'éviter le contact cutané ou la pénétration de poussières sous la combinaison de travail.
- De masques respiratoires de type P2/FFP2 ou P3/FFP3 lors d'opérations sur des postes incomplètement ventilés ou par respect du principe général de protection édité sur le site concerné,
- Des lunettes fermées dites lunettes masque.

6.2 Discussion

6.2.1 La substitution dans le cas d'emploi de résines, de leurs additifs et des solvants associés

Des actions de substitution des produits chimiques les plus dangereux sont à engager chaque fois que cela sera possible ; si l'efficacité des produits de substitution est insuffisante, il conviendra de choisir des procédés permettant d'éviter le nettoyage ou de ne réaliser ce dernier que dans des installations parfaitement closes.

Les résines époxydes à haut poids moléculaire semblent présenter moins de risque que leurs homologues plus légers (Crépy M., 2002). L'emploi de durcisseurs moins caustiques (polyaminoamides) a été recommandé dans le même ouvrage.

Outre la substitution des produits allergisants par d'autres, les matières premières peuvent être utilisées sous forme de pastilles / granulés au lieu de poudre ou sous forme encapsulée si disponible (Rosenberg N., 2009).

En dehors du respect des règles de base d'hygiène industrielle, il est recommandé de privilégier les solutions évitant tout contact avec les substances ou mélanges lors de leur mise en œuvre. Le choix d'emballages ou de procédés évitant toute manipulation ou transvasement est à privilégier, comme par exemple l'emploi de fûts permettant une injection directe de la résine à viscosité moyenne par aspiration.

6.2.2 Généralités sur les mesures de prévention collective

La prévention collective a pour but d'éviter l'exposition aux particules (inhalables ou non, fibres, résines) et aux émanations chimiques (monomères, solvants, additifs). Elle repose sur (Eniafe-Eveillard M., 2009; Rosenberg N., 2009) :

- le choix de systèmes clos (enceintes, mélangeurs) et de techniques automatisées ;
- encoffrer et capter efficacement au plus près de la source d'émission de polluants, notamment sur appareil de broyage et mélangeage ainsi qu'aux postes d'usinage, à l'ouverture et au transvasement des conteneurs (mettre en place un système de canne aspirante directement dans les conteneurs lors des transvasements) ;
- une bonne ventilation générale des ateliers et des locaux de stockage avec un apport d'air de compensation suffisant et de manière à limiter les courants d'air ;
- le travail à l'humide, si le contexte le permet ;

- la réalisation des découpes sur une table aspirante ;
- la délimitation, la signalisation et la restriction de l'accès aux zones de découpe et d'usinage ;
- le déballage des fibres au plus près du lieu d'utilisation ;
- l'utilisation d'outils manuels (couteaux, cutters, massicots) ou à vitesse lente, ou d'outils électriques munis de systèmes intégrés de captage de poussières et équipés de filtres à très haute efficacité dits « absolus » ;
- la limitation de l'accumulation de dépôts de poussières par des nettoyages fréquents (aspirateur équipé d'un filtre à très haute efficacité ou nettoyage à l'humide) ;
- la disposition des poubelles ou des conteneurs d'élimination fermés au plus près des zones de travail ;
- la proscription de l'utilisation de la soufflette à air comprimé et du balai ;
- le respect d'une hygiène stricte (lavage et rangement des vêtements de travail séparément des autres vêtements, savonnage et douche en fin de poste pour limiter l'incrustation des fibres dans la peau) ;
- la vérification et l'entretien périodique des installations et appareils de protection collective ;
- le contrôle régulier de la concentration atmosphérique en particules, fibres, solvants ou produits additifs au poste de travail en se référant si disponibles aux valeurs réglementaires, les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP).

6.2.3 Ventilation

Les règles de base de conception des moyens de ventilation doivent être strictement respectées lors de la définition, de l'achat, de l'installation, de l'emploi et de la maintenance des moyens d'extraction de poussières de composites de carbone.

Une attention particulière doit être portée à la compensation de l'air extrait, surtout dans le cas d'un renforcement des débits d'extractions résultant de l'augmentation des vitesses de captages des installations à faible efficacité, dans des locaux de petite taille.

En premier lieu, l'efficacité de la ventilation dépendant en priorité à la fois des vitesses d'aspiration mises en œuvre et de la géométrie de l'aspiration, il est essentiel de respecter les principes suivants en ce qui concerne les aspirations et la filtration des poussières (ACGIH,2004; INRS,1989; INRS,2007) :

- Les vitesses d'aspiration de poussières en atmosphère calme doivent atteindre 200 à 500 fpm (60, 96 m/min à 152,4 m/min).
- Les vitesses d'aspiration nécessaires à la capture de poussières émises à de fortes vitesses doivent atteindre de 500 à 2000 fpm (152,4 m/min à 609,6 m/min).
- Les ouvertures des moyens d'aspiration doivent être le plus possibles enveloppantes ou équipées de déflecteurs de sorte à aspirer préférentiellement dans l'axe de la bouche d'aspiration. L'emploi de tables aspirantes est à privilégier pour les travaux de coupe, de ponçage, ou de mise en forme des fibres ou des composites.
- L'aspiration de poussières éjectées par des outils tournants à grande vitesse doit se faire dans le sens de déplacement des poussières chaque fois que ceci sera possible afin d'optimiser les vitesses d'aspiration et les flux en résultant. Si cette précaution ne peut être appliquée, il convient de maintenir des vitesses d'aspiration élevées tout en augmentant le diamètre des réseaux de collecte afin d'éviter les émissions sonores accompagnant les déplacements d'air en

gaines à forte vitesse (au-delà de 20 m/s). L'ensemble de l'installation doit être hydrauliquement calculé.

- Les filtres équipant les installations de ventilation doivent permettre un bon abattement des poussières de taille inférieure à 1 μm : les filtres à manche ou filtres à manche avec précouche sont à privilégier, tout en tenant compte de la perte de charge importante (jusqu'à 300 Pa) qu'ils induisent dans les installations d'extraction.

- D'une manière générale, les filtres seront considérés comme des atmosphères dans lesquelles le risque d'explosion ou d'incendie est présent (Zone 20) en raison de la nature des poussières et de leur taille, de la nature des particules rencontrées, leur caractère combustible, de leur température minimale d'inflammation, des vitesses de montée en pression et enfin de leur aptitude à pénétrer dans des espaces clos insuffisamment protégés : les appareils et équipements en contact avec le flux d'air devront être conformes aux règles ATEX éditées dans la Directive européenne 1999/92/CE puis dans les décrets 2002-1553 et 1554 et leurs arrêtés correspondant (cf paragraphe 6.2.4.1 sur le risque explosion). Les installations de transport et de traitement d'air seront pourvues de liaisons équipotentielles elles-mêmes raccordées à la terre, les filtres munis d'évents d'explosion correctement calculés. Les travaux par points chauds sont à proscrire sur et à proximité de ces installations ou des récipients contenant des poussières.

Ensuite, les inconnues liées à l'efficacité des filtres et de l'éventuelle pollution de l'effluent rejeté doivent être levées par des analyses des rejets. Les mesures devront s'intéresser aux dépôts éventuellement formés dans les gaines d'entrée et de sortie des systèmes d'aspiration, et surtout à la concentration et aux caractéristiques dimensionnelles des poussières les plus fines n'ayant pu être arrêtées par les filtres. Ceci s'applique aussi aux rejets des aspirateurs rejetant les effluents directement dans l'atmosphère des locaux de travail.

Des mesures d'empoussièrement (répartition des diamètres des poussières et nature de celles-ci dans des conditions représentatives de l'exposition) réalisées lors des opérations de maintenance des installations de ventilation ou des installations générant des poussières seraient utiles pour mieux caractériser le risque.

Dans les deux cas précédents, la mesure aura pour objet de définir ce que devraient être les moyens de filtration ou de protection les mieux adaptés, tout en sachant qu'une installation de filtration ne peut prétendre à une efficacité totale sur toutes les tailles de poussières et que cette efficacité varie de plus dans le temps. De ce fait, les dispositifs de rejet devront permettre une bonne dilution de l'effluent afin d'éviter les reprises dans les locaux voisins ou les bâtiments proches.

6.2.4 Organisation de la prévention des risques

En remarque liminaire, les zones de travail où sont fabriquées ou manipulées des fibres de carbone ou des composites de carbone et qui génèrent des émissions de poussières sont clairement à délimiter et d'accès réservé aux personnels formés aux risques qui y sont présents.

Dans le cas de la mise en œuvre des résines, l'emploi de systèmes clos est indispensable.

D'une manière générale, lors du travail mécanique sur les composites, l'emploi d'outils travaillant à des vitesses lentes sera à préférer afin de faciliter la captation des émissions et éviter la dispersion de particules fines sous l'effet de la force centrifuge.

6.2.4.1 Le risque d'explosion

Le risque d'explosion est présent dans les installations où les poussières organiques peuvent s'accumuler et atteindre des concentrations de moyennes de 30 g/m^3 et pour des diamètres

inférieurs à 500 µm (données variant avec la nature des poussières, Factory Mutual Data Sheets (2009)).

Dans le cas de poussières de fibres de carbone seules, le risque est présent dans une plage de concentration de 20 à 100 g/m³ en présence d'une énergie minimale d'inflammation de 1200 kJoules (données CRAM Aquitaine, (Ronchail G., Petit J., 1998). D'après les données recueillies ci-dessus, le risque d'explosion des poussières de fibres de carbone semble très faible : cependant, lorsque ces poussières sont en mélange avec d'autres particules organiques, ce point nécessite une analyse précise, le risque étant notablement plus élevé car influencé par la présence d'autres poussières.

En effet, il est nécessaire d'insister sur l'analyse précise du risque (au moyen de tests d'explosivité de poussières prélevées dans des conditions représentatives du risque) dans toutes les configurations de présence de poussières puis sur l'importance que revêt la conception des installations dans lesquelles un risque d'incendie ou d'explosion peut apparaître : ces installations répondent à des règles différentes suivant que l'on se trouve en présence uniquement de fibres de carbone, de fibres de carbone associées à des poussières combustibles résultant du travail mécanique des composites, ou des poussières en mélange avec des composés organiques volatiles inflammables, ou de ces derniers uniquement. De plus, la conductibilité des poussières (comme par exemple en présence de composés carbonés) accroît la probabilité d'inflammation en présence d'installations électriques. Des analyses complémentaires des caractéristiques des poussières représentatives des différentes conditions de travail (rigidité diélectrique, susceptibilité à l'explosion) peuvent être rendues nécessaires dans les installations où ce paramètre n'a pas été pris en compte à la conception de l'installation ou lors de modifications ultérieures afin d'apprécier le risque et adapter les moyens de protection et de prévention en conséquence.

Enfin, lors de l'analyse du risque d'explosion, il convient d'analyser non seulement le risque dans les filtres mais aussi les risques présents dans les réseaux de transport, autour des points de rejet même occasionnels et lors des opérations de maintenance ou de dépose des récipients recueillant les poussières en sortie de filtre et de la manipulation de ces derniers tout au long des filières de traitement et de destruction.

En raison de la grande diversité de situations rencontrées, il n'a pu être possible ici de définir précisément les caractéristiques de classement des matériels conformes à la Directive ATEX susceptibles de guider le choix des matériels dans les différentes hypothèses pouvant être rencontrées en milieu industriel.

L'emploi d'outils d'analyse de risque comme les arbres d'effets et de défaillance est de nature à faciliter l'appréhension du risque, de ses conséquences et d'aider au dimensionnement des moyens de prévention et de protection adaptés.

6.2.4.2 Le risque d'incendie

Le risque est principalement présent dans la manipulation des solvants et additifs des résines et lors de la mise en œuvre des fibres de carbone. Ce risque a été constaté lors de dommages provoqués par des poussières de carbone sur des matériels informatiques utilisés dans les locaux où des fibres de carbone étaient mises en œuvre : un indice de protection IP 55 semble être une valeur minimale à respecter. En ce qui concerne les résines, ces dernières brûlent assez difficilement mais émettent de nombreux produits de dégradation thermique qui sont nocifs et irritants. La décomposition thermique sous l'effet d'un incendie des pièces contenant des fibres de carbone en forte proportion créera en outre des fumées noires de carbone pouvant créer des dommages importants aux installations exposées aux fumées.

Les règles de prévention du risque d'incendie venant en complément des règles de prévention du risque d'explosion sont à respecter et à maintenir :

- Application des dispositions constructives prévues dans les arrêtés-type des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE), pour les installations qui relèvent de ces dispositions, ou du Code du Travail pour les installations de plus petite taille.
- Réduction des quantités mises en œuvre ou stockées dans les bâtiments à la valeur la plus faible possible.
- Fractionnement des stockages à risque afin de limiter la charge calorifique, incluant la ségrégation des bâtiments et leur recoupement coupe-feu.
- Interdiction de points chauds et contrôle thermographique régulier des installations électriques de sorte à détecter et remédier au plus tôt aux éventuelles défaillances de ces installations.
- Choix rigoureux du matériel utilisé en présence de combustibles à base de résines, de liquides combustibles ou inflammables ou de fibres de carbone, et démonstration de l'aptitude de ce matériel à être utilisé en sécurité (en veillant en particulier au choix des indices de protection adaptés du matériel électrique, y compris pour les matériels de levage de même qu'à la formation des personnels de maintenance appelés à intervenir pour réparer ces matériels).
- Nettoyage régulier des surfaces où des dépôts de poussières ou de combustibles pourraient s'accumuler.
- Enfin, lors du stockage ou de la manipulation de pièces à forte valeur ajoutée, des moyens d'extinction automatique d'incendie dont l'efficacité a été démontrée sont nécessaires, en complément des moyens humains et organisationnels d'intervention. La protection des intervenants au moyen d'appareils respiratoires isolants est une priorité.

6.2.4.3 Les déchets

La collecte des déchets de fibres de carbone sera réalisée au plus près de la zone de travail, et au moyen de contenants munis d'un couvercle fermé et en limitant la manipulation aux trajets les plus courts et les plus directs.

Le nettoyage par balayage à sec ou par soufflage devra être proscrit, pour privilégier un balayage humide, ou mieux, un nettoyage par aspiration au moyen d'aspirateurs à très haute efficacité. Dans le cas du balayage humide, l'évacuation des dépôts formés sur les médias de nettoyage devra permettre la collecte ultérieure des dépôts (emploi de médias à usage unique collectés comme les déchets de fibres).

La lubrification de l'outillage empêche la formation de poussières mais génère des boues.

Les opérations de nettoyage devront prendre en compte le nettoyage des zones de vestiaires réservées

Il incombe aux entreprises générant des déchets de composites de carbone ou faisant appel à d'autres entreprises pour des opérations de maintenance de communiquer à ces dernières sur la nature des substances manipulées et sur les moyens de prévention et de protection à utiliser. Une analyse fine du devenir des poussières dans l'environnement dans les opérations de destruction ou de nettoyage devient nécessaire dès lors qu'une filière structurée n'est pas établie entre le site générateur de déchets et le destructeur. En dehors d'un signalement de la récupération des disques de freins usés, il n'existait au jour des auditions aucune filière spécialisée de valorisation des composites de carbone ni filière spécifique de destruction : les déchets peuvent être aujourd'hui indifféremment envoyés sur des filières spécialisées (incinération de poussières collectées par exemple) ou regroupés avec d'autres déchets banals dont le devenir et les expositions y afférents restent incertains.

Le conditionnement des poussières de composites doit permettre leur manipulation et leur transport dans des emballages clos et étanches, pouvant être directement dirigés vers les

installations d'incinération réservées à ce type de déchet sans devoir subir de manipulation intermédiaire.

6.2.5 Protection individuelle

6.2.5.1 Empoussièrement

Les moyens identifiés lors des auditions (masques P2/FFP2 et masques P3/FFP3) doivent être maintenus à titre de précaution pour toutes les opérations à risque d'exposition de poussières ou d'aérosols. Le choix du niveau de protection est cependant laissé à la discrétion du gestionnaire du risque en fonction des niveaux de concentration et des différentes situations rencontrées. Les entreprises appelées à intervenir sur des objets souillés par des poussières de composites de carbone doivent appliquer les mêmes règles de prévention que celles déjà citées. Dans le cas d'empoussièrement très élevé ou d'opérations de durée supérieure à une heure, comme dans les opérations de nettoyage et de remplacement des filtres des installations de ventilation, le port de masques à adduction d'air est à privilégier afin de protéger les opérateurs contre des concentrations ponctuellement élevées. De même pour ce qui concerne l'exposition aux brais, aux résines insuffisamment polymérisées, ou à des substances néoformées (pour des niveaux de concentration peu importants les masques à cartouche pourraient également constituer une solution).

Le suivi du port effectif des matériels de protection appropriés est un point qui nécessite une attention particulière, surtout en ce qui concerne le port des masques respiratoires dont l'étanchéité et la performance dans le temps doivent être régulièrement évaluées.

6.2.5.2 La prévention du contact cutané en présence de fibres

Le caractère irritant des fibres de carbone, même si plusieurs entreprises le signalent comme important principalement lors des premières expositions, ne pourra être efficacement évité que par le recours aux équipements de protection individuelle. Les combinaisons les plus souvent utilisées sont les combinaisons de type 5, étanches aux poussières et pourvues de poches à rabats, nécessaires dans toutes les expositions aux fibres de carbone. Des phénomènes d'irritation ont cependant été relevés avec ces combinaisons au niveau du cou, des poignets, des genoux et des coudes dès lors que la combinaison était trop serrée. Des gants de protection étanches aux fibres et des lunettes de sécurité sont de même recommandés par plusieurs auteurs dont Eniafe-Eveillard *et al.* : ces derniers précisent cependant que l'efficacité de ces moyens n'a pas encore été démontrée.

Les équipements de protection individuelle doivent être maintenus en bon état et nettoyés, pour ceux qui ne sont pas jetables, après chaque usage.

6.2.5.3 La prévention du contact cutané en présence de résines

Les gants employés dans les opérations à risque de contact cutané devront avoir une résistance avérée à ces substances et devront avoir un temps de perméation supérieur à 8 heures (dans le cas contraire ils seront changés avant d'avoir atteint la limite de perméation estimée dans les circonstances les plus défavorables).

6.2.6 Règles d'hygiène industrielle

L'analyse précise des différentes tâches exposant aux composites ou à leurs constituants, aux fins d'évaluer les voies de transfert vers l'organisme puis d'évaluer l'éventuel impact sur la santé de ces substances, doit être régulièrement renouvelée.

Cette analyse doit en priorité s'intéresser aux tâches critiques, telles que celles exécutées sous contrainte de temps, imprévues, ou rendues indispensables par des défaillances techniques et n'autorisant pas une planification des mesures de prévention avant leur réalisation. Elle portera sur les écarts possibles entre la tâche prescrite et le travail réel, afin d'orienter les choix du préventeur.

Le lavage soigneux en fin de poste est nécessaire pour toutes les personnes appelées à entrer en contact avec les fibres de carbone et leurs composites sous forme pulvérulente ou pour tout contact accidentel avec les résines non polymérisées ou leurs composants.

Les effets de travail sont à ranger séparément des autres vêtements. Ils doivent être très régulièrement changés et nettoyés, sans qu'il soit possible dans l'état actuel de nos données de préconiser une périodicité adaptée, directement dépendante des travaux exécutés.

En complément à ces mesures, des mesures d'évaluation de la pollution des postes de travail (poussières inhalables, poussières alvéolaires) seront conduites suivant des protocoles de prélèvement et d'analyse validés et reconnus et réalisés par des laboratoires accrédités dont les méthodes sont reproductibles et permettent l'analyse des incertitudes (cf paragraphe 5.2.4).

6.3 Surveillance médicale des travailleurs exposés

6.3.1 Les pratiques observées ou préconisées dans les études analysées

Il n'existe pas d'étude spécifique évaluant l'impact ou le contenu de la surveillance médicale en terme de prévention des risques potentiels des fibres de carbone. Tous les auteurs n'abordent pas cette question.

Seul Doyle J. développe un argumentaire pour une stratégie de prévention médicale, en discutant l'intérêt d'un suivi médical en opposition à une surveillance réglementaire pour dépister précocement des pathologies professionnelles connues, ou une action ponctuelle motivée par un évènement. Doyle J.; Franco G. *et al.* pour le risque chimique, Doyle J. pour le risque poussières et fibres, préconisent un suivi médical régulier. Ce sont aussi les conclusions de l'expertise de l'OMS de 1993 (IPCS INCHEM, 1993) et de Bourcier D.R.; Eniafe-Eveillard M.B. *et al.*; Font D.; Forthoffer R.; Petit Moussailly S. *et al.*. De l'avis de ces auteurs, l'existence d'un risque potentiel pour la santé associé aux composites de carbone et les nombreuses incertitudes concernant la caractérisation de ces risques, justifient une surveillance médicale régulière.

Bruze M. *et al.* incite à l'éviction des personnes atopiques se présentant à l'embauche dans l'industrie aéronautique.

Seul Doyle J. précise le contenu et la périodicité de ce suivi médical, à partir de certains considérants. Il doit être annuel et comporter un examen clinique notamment respiratoire, cutané et ophtalmique, une spirométrie annuelle, et un contrôle des fonctions hépatiques pour les personnes en contact avec la méthylène dianiline (MDA) ; une radiographie thoracique doit aussi être réalisée lors du bilan initial. La répétition de cet examen, notamment pour certifier l'absence de contre-indications au port d'équipement de protection respiratoire, n'est pas indiquée.

Le contenu et la périodicité des examens médicaux proposés par Eniafe-Eveillard M.B. *et al.*; Forthoffer R.; Petit Moussailly S. *et al.*, ainsi que ceux pratiqués par les médecins du travail des entreprises auditionnées ou rapportés par ces auteurs, sont conformes à la réglementation française. Ceux décrits par Forthoffer R.; Petit Moussailly S. *et al.* indiquent que les médecins du travail des entreprises fabriquant ou mettant en œuvre des composites de fibres de carbone pratiquent une surveillance médicale renforcée (Article R4624-19 du code du travail) ciblée principalement sur l'appareil respiratoire. Il est possible que ce choix soit justifié par l'existence d'une co-exposition à une nuisance entrant dans le cadre de ce type de surveillance. Il peut également faire référence à la réglementation concernant les fibres comme l'amiante (Arrêté du 13

décembre 1996 : JO du 1^{er} janvier 1997), ou l'exposition aux poussières (Arrêté du 9 novembre 1994 : JO du 2 décembre 1994).

6.3.2 Rappels réglementaires

Pour mémoire, en France, les objectifs de la surveillance médicale et du suivi médical au travail sont définis dans le code du travail (CdT). Il s'agit d'une mission exclusivement préventive, assurée par les médecins du travail. Elle consiste notamment, au niveau primaire à éviter toute altération de la santé du fait du travail (Article L4622-3 du CdT), au niveau secondaire à dépister précocement les affections professionnelles (Article R4624-25 du CdT) et permettre l'accès à la réparation, et au niveau tertiaire à l'action sur le milieu du travail en proposant des mesures individuelles telles que mutations ou transformations de postes pour le maintien dans l'emploi ou le reclassement (Article L4624-1 du CdT). Le médecin du travail est également associé à la formation à la sécurité des salariés (Article L4141-2 du CdT).

Il en ressort que le dispositif français englobe les différentes stratégies discutées notamment par Doyle (1989). Dans ce qui suit, seul le terme surveillance médicale, qui est un terme consacré, sera utilisé pour désigner les actions de prévention médicale au travail.

Les prescriptions réglementaires fixent le cadre minimal de cette surveillance médicale au travail. Les examens médicaux sont notamment réalisés à l'embauche, puis périodiquement, au moins tous les 24 mois¹³ (Article R4624-10 à Article R4624-16 du CdT). Ils comportent une anamnèse, un examen clinique et selon l'appréciation du médecin du travail, un ou plusieurs examens complémentaires. Les examens périodiques pratiqués dans le cadre de la surveillance médicale renforcée sont renouvelés au moins une fois par an (Article R4624-17). Cette dernière est définie à l'article R4624-19. Elle s'impose lorsque les salariés sont affectés à des travaux comportant des risques particuliers. Cette liste est fixée par l'arrêté du 11 juillet 1977 (JO du 24 juillet 1977). On y trouve plusieurs des substances chimiques ou procédés identifiés dans la fabrication et la mise en œuvre des composites de carbone. Le médecin du travail est juge de la fréquence et de la nature des examens que comporte la surveillance médicale renforcée (Article R4624-20), sans préjudice des dispositions précédentes. La surveillance médicale renforcée s'applique aussi à certains risques déterminés par règlements. C'est notamment le cas des risques liés à l'inhalation des poussières d'amiante (Arrêté du 13 décembre 1996 : JO du 1^{er} janvier 1997), du travail dans les lieux empoussiérés des personnes exposées au risque pneumoconiotique (Arrêté du 9 novembre 1994 : JO du 2 décembre 1994), ou des salariés exposés aux substances susceptibles de provoquer une lésion maligne de la vessie (Arrêté du 5 avril 1985 : JO du 11 mai 1985).

Les fibres de carbone sont des fibres artificielles classées, selon les études, dans la famille des fibres organiques (par exemple, par l'OMS (WHO, 1993 ; NOHSC, 2001)), inorganiques (ou minérales) (par exemple, Eniafe-Eveillard *et al.*). Elles sont considérées comme des fibres de substitution à l'amiante, ce qui est aussi à l'origine des craintes relatives à leurs potentiels effets sanitaires.

6.3.3 Controverse, consensus et évaluation des actes professionnels

La discussion résulte du contenu et de la périodicité des examens complémentaires, avec l'arrivée d'examens plus performants comme la tomodensitométrie, compte tenu des controverses résultants de l'intérêt d'un tel dépistage, du point de vue de la santé publique, en termes de bénéfice/risque, de coût et de survie, notamment pour les pathologies malignes ayant un mauvais pronostic. Les critères d'application d'une stratégie de dépistage dans la population générale sont

¹³ La périodicité annuelle de la visite médicale du travail a été modifiée par le Décret n° 2004-760 du 28 juillet 2004 (JO du 30 juillet 2004). Ce décret introduit la surveillance médicale renforcée qui remplace les surveillances spéciale et particulière.

définis par l'Organisation Mondiale de la Santé (1971). Or, la surveillance médicale visant le dépistage précoce des cancers pulmonaires ne satisfait pas ces critères, ni dans le contenu des examens à pratiquer, ni dans les objectifs visés. En effet, dans l'état actuel des connaissances, il n'existe aucune preuve scientifique montrant que la surveillance régulière des personnes à risque cancérigène apporte un bénéfice en termes de mortalité ou de morbidité, dans la population générale, notamment dans le domaine des cancers pulmonaires, quelles que soient leurs étiologies. Il n'existe aucune donnée montrant un effet positif de la surveillance systématique sur l'espérance de vie, dans la population générale. Cependant, ce ne sont pas ces critères qui prévalent en santé au travail. Les objectifs de la surveillance médicale, hormis les aspects de bénéfice individuels et d'information, sont aussi d'améliorer les connaissances sur les risques professionnels et d'identifier de nouvelles pathologies imputables au travail (Doyle J., 1989), qui ne peut se faire que dans le cadre d'un suivi médical régulier.

La conférence de consensus de 1999 avait pour objectif notamment l'élaboration d'une stratégie de surveillance médicale clinique des personnes exposées à l'amiante. Elle introduit l'examen tomodensitométrique visant notamment le dépistage des pathologies bénignes, comme les plaques pleurales, en vue d'une réparation. La périodicité préconisée n'a pas pour objet le dépistage d'affections malignes. Ces recommandations n'ont toujours pas reçues de traduction réglementaire.

Elles sont en cours d'actualisation, et l'audition publique de la Haute Autorité de Santé (HAS), du 19 janvier 2010, portant sur le suivi post-professionnel amiante, semble les confirmer, avec comme proposition l'abandon des explorations fonctionnelles respiratoires (EFR) déjà préconisées en 1999 et celle de la radiographie standard. Les scientifiques sont dans l'attente des résultats d'une grande étude internationale prometteuse en 2011, qui pourraient appuyer le recours à la tomodensitométrie pour le dépistage des cancers broncho-pulmonaires dans la population générale.

Il faut ajouter que ni la radiographie thoracique, ni les EFR ne sont préconisées dans la surveillance régulière des personnes exposées à des allergènes respiratoires, sauf pour les EFR lors du bilan initial et dans le cas où l'examen clinique retrouve des symptômes.

Enfin, dans le cadre des recommandations sur le bon usage des technologies médicales, la HAS a publié un rapport complet en février 2009 portant sur les principales indications et non-indications de la radiographie du thorax. Il rappelle qu'un examen d'imagerie, quel qu'il soit, n'est indiqué qu'après un bilan clinique permettant une prise de décision argumentée. Les conclusions de ce rapport concernant la vie professionnelle (incluant le dépistage ou le diagnostic d'une affection pulmonaire) recommandent le recours à la radiographie thoracique lors de l'examen d'embauche dans des cas particuliers définis par la législation en vigueur. Dans le cas des pneumoconioses et des pneumopathies d'hypersensibilité, la radiographie thoracique est indiquée pour le diagnostic de ces pathologies après une exposition professionnelle, car elle est demandée dans la colonne de gauche des tableaux de maladies professionnelles désignant la maladie. Les auteurs ne relèvent pas que bien souvent, le terme utilisé dans les tableaux est celui d'un examen radiologique et non radiographique, ce qui laisse ouvert le choix de la technique d'imagerie. Concernant l'amiante, le groupe de lecture et la HAS recommandent l'usage de la radiographie thoracique pour le dépistage et le suivi des affections asbestosiques, la tomodensitométrie haute résolution peut être alternativement indiquée, mais cette position est temporaire dans l'attente de la mise à jour en fonction des conclusions de l'actualisation de la conférence de consensus pour le suivi post-professionnel amiante.

Dans tous les cas, les exigences de qualité technique et de lecture appropriée au dépistage d'images pleuro-pulmonaires dès leur stade initial, et la classification internationale des radiographies de pneumoconioses du Bureau International du Travail, prévues réglementairement, proscrivent le recours à la radiophotographie, qui semblait être encore pratiquée (Forthoffer R. 2002). Cet examen est moins coûteux, mais il présente aussi une qualité d'image moins performante, et un surplus de dose reçue.

6.3.4 Conclusion

L'analyse de la littérature montre un consensus pour réaliser un suivi médical régulier chez les travailleurs dûment protégés, avec un examen clinique annuel ciblé sur les fonctions à risque. Le contenu des examens complémentaires et leur périodicité sont discutés précédemment.

Considérant l'existence d'un risque potentiel pour la santé des travailleurs intervenant sur les matériaux composites de carbone, notamment la suspicion d'effets pneumoconiotiques et cancérogènes, la présence d'autres substances cancérogènes dont certaines sont avérées pour l'homme, le manque de connaissance concernant ces risques, leur prévalence ou leur incidence, la cohérence réglementaire, il est encouragé de :

- Mettre en place une surveillance médicale renforcée des salariés exposés aux composites de carbone, comportant notamment une surveillance clinique pulmonaire, cutanée et des muqueuses, ainsi que d'autres fonctions selon les substances identifiées.
- Avant le début de l'exposition, réaliser des explorations fonctionnelles respiratoires avec une spirométrie et courbe débit-volume lors de l'examen médical d'embauche.
- Définir le contenu des examens complémentaires et leurs périodicités à la lumière des connaissances scientifiques et médicales les plus récentes.
- Poursuivre cette surveillance après la cessation de l'exposition ou de l'activité, dans le cadre du suivi médical post-exposition et post-professionnel. Ce suivi n'est pas justifié par le diagnostic de pathologie déjà connue, mais par l'identification précoce d'une pathologie fortement suspectée. Il convient donc de prévoir un recueil de données centralisé qui permette de valoriser les résultats de ce suivi. Dans ce contexte, les CCPP (centres de consultation de pathologie professionnelle) via le réseau RNV3P semblent être les plus à même d'assurer cette continuité de la surveillance médicale au travail.

7 Conclusions et recommandations

La production mondiale des fibres de carbone est en augmentation ; leur domaine d'application qui concernait essentiellement l'industrie aéronautique et spatiale initialement, est en pleine expansion et s'étend désormais à des secteurs variés tels les loisirs (raquette de tennis, canne à pêche, etc.).

Les matériaux composites de carbone contiennent non seulement des fibres de carbone, employées comme renfort, mais également une matrice de nature variable selon le type de matériau : composites de type carbone/résine ou composites de type carbone/carbone. Il existe une grande variété des formulations de matrices à base de résine, les plus employées étant les résines époxydes. Les résines sont la plupart du temps employées avec un durcisseur et la présence éventuelle de charges ou d'adjuvants divers vient encore multiplier le nombre des combinaisons.

Les phases d'emploi et de mise en forme finale (usinage) des pièces en composites de carbone sont susceptibles de générer des fibres pouvant atteindre le poumon « profond » (alvéoles).

Les données d'exposition relatives à la fabrication des fibres de carbone et des matériaux composites à base de fibres de carbone, ainsi qu'à la mise en œuvre et l'usinage de ces matériaux, sont en nombre très faible eu égard aux données d'exposition professionnelle dont on dispose. C'est ainsi que les données de la base COLCHIC relatives à ces fibres ne représentent que moins de 0,1% de son contenu. L'absence de VLEP relative aux fibres de carbone ne favorise pas la mise en œuvre de la métrologie atmosphérique dans ce domaine, aucune méthode n'ayant d'ailleurs été validée en rapport avec ces fibres. Par ailleurs, aucune campagne de prélèvement et de mesure de substances chimiques n'a été conduite à notre connaissance auprès des industries auditionnées alors que plusieurs substances possiblement utilisées dans la matrice sont classées CMR (durcisseurs notamment). Concernant les poussières issues de l'usinage (ponçage, grattage, polissage, etc.) de ces matériaux, elles ont été comparées à des VLEP de poussières à effets non spécifiques or rien ne permet à l'heure actuelle d'objectiver que les poussières émanant de ces matériaux sont sans effets spécifiques.

Les données de la littérature permettent de considérer que les questions sur la toxicité potentielle des fibres de carbone doivent être envisagées, d'une part sur le versant « particulaire » (fibres de carbone proprement dites et autres particules associées, le cas échéant); d'autre part sur le versant chimique, en raison de la présence possible d'autres substances associées aux fibres. Les différents auteurs s'accordent pour dire que les données sur la toxicité des fibres de carbone sont encore trop peu nombreuses et trop fragmentaires pour se prononcer sur la toxicité de ces fibres. En raison de l'observation d'effets inflammatoires et de la biopersistance des fibres de carbone, un potentiel fibrosant et/ou cancérigène de ces particules ne peut pas être exclu. Cette proposition se fonde sur notre connaissance du mécanisme d'action des fibres minérales et synthétiques. L'extrapolation à des fibres de chimie et de propriétés physico-chimiques différentes doit donc être faite avec prudence, puisque les réponses biologiques dépendent de ces paramètres.

En outre, les données de toxicité chez l'Homme ne permettent ni d'affirmer ni d'infirmer des effets à long terme (essentiellement par manque de puissance des cohortes, de taille insuffisante et avec une période de suivi trop courte pour mettre en évidence des effets avec forte latence tels que des fibroses pulmonaires ou des effets cancérigènes). Les pathologies associées à la nuisance « fibres carbone et/ou résines époxydiques » dans la base de données du RNV3P correspondent essentiellement à des dermatites de contact, en accord avec les quelques données de la littérature.

Sur les plans toxicologique, clinique et épidémiologique, la revue de la bibliographie effectuée est en faveur d'un risque potentiel pour la santé des travailleurs.

Cependant, à l'issue de ce travail d'étude de filière, d'analyse de la littérature et d'exploitation des bases de données existantes, force est de constater que les données disponibles sont parcellaires, et ne permettent de donner qu'un aperçu sur les risques sanitaires liés à la fabrication et l'usinage des composites de carbone. En effet, les données scientifiques (toxicologiques, épidémiologiques et de métrologie) ne permettent pas de caractériser les risques sanitaires et ainsi fournir un ordre de grandeur dans un objectif de gestion.

Ainsi les recommandations suivantes ont pour principal objectif de pallier ce manque de données de manière à pouvoir poursuivre sur le long terme cette évaluation :

Collecter les données pour mieux appréhender les risques sanitaires

L'Afsset insiste sur la nécessité d'accroître les connaissances sur les différents items pour, *in fine*, pouvoir caractériser les risques associés à l'utilisation de ces fibres de carbone ; ces recommandations s'adressent à la fois aux industriels travaillant dans le domaine des composites de carbone mais aussi aux équipes de recherches institutionnelles :

- Caractériser l'exposition aux substances chimiques, aux poussières et aux fibres de carbone pour l'ensemble des travailleurs de la filière composites de carbone. Cette filière comprend aussi bien les fabricants de fibres de carbone, que ceux de matériaux composites de carbone, les transformateurs ou le personnel chargé de la maintenance ou du nettoyage des postes de travail.
- Proposer et mettre en place une métrologie adéquate pour mesurer les multiples polluants recensés dans la filière.
- Conduire des études toxicologiques à moyen et long termes sur les différents types de fibres/composites de carbone (avec des échantillons représentatifs de l'exposition professionnelle).
- Renouveler et compléter la recommandation de l'OMS de 1993 qui reste toujours d'actualité, notamment pour les effets à long terme sur l'appareil respiratoire : réaliser des études multicentriques avec des cohortes de taille adaptée, ainsi que des études transversales et longitudinales de la morbidité respiratoire et cutanée, de l'incidence de cancers et de la mortalité par cancer, sous réserve d'une amélioration préalable de la caractérisation des conditions et sources d'exposition.
- Inciter à valoriser le suivi longitudinal réalisé par les médecins du travail, en aménageant le temps et les moyens nécessaires à un recueil de données à visées épidémiologique et de vigilance. Sous réserve de certaines adaptations de l'application et d'une harmonisation du codage des nuisances liées aux composites de carbone, le réseau RNV3P peut devenir cet outil de veille épidémiologique dans les services de santé au travail, sur la base d'une participation volontaire des médecins du travail concernés par la surveillance de salariés exposés aux composites de carbone.

Harmoniser la démarche de prévention mise à disposition des travailleurs du secteur composites de carbone

Le rapport d'expertise de l'Afsset sur les composites de carbone fournit des éléments aidant à la réalisation de l'évaluation des risques professionnels à la charge des employeurs. Des actions de prévention appropriées doivent ensuite être mises en place sur la base :

- 1) des résultats de cette évaluation des risques professionnels ;
- 2) des hypothèses les plus pénalisantes compte tenu des incertitudes scientifiques identifiées dans l'expertise réalisée par l'Afsset, en particulier concernant le risque par inhalation

associé aux procédés de fabrication (versant « particulaire » et chimique). La protection des travailleurs est prioritaire dans l'attente de nouvelles données.

La substitution des produits chimiques les plus dangereux est une priorité.

En outre, les mesures d'élimination ou de réduction des risques imposent de privilégier la protection collective.

- Les moyens d'aspiration et de filtration doivent être utilisés systématiquement. L'efficacité des moyens d'aspiration et de filtration mis en œuvre dans les industries des fibres/composites de carbone doit régulièrement être évaluée aussi bien pour les travailleurs que pour un éventuel risque de dissémination vers l'environnement extérieur.
- De plus, des équipements de protection individuelle adaptés doivent être mis en place, notamment devant le risque de dermatite clairement identifié suite à l'exposition aux constituants des composites de carbone.
- Un dispositif de surveillance médicale harmonisée des travailleurs du secteur fibres/composites de carbone doit être mis en œuvre en s'inspirant des recommandations en cours de finalisation de la Haute Autorité de Santé (HAS) sur le suivi des travailleurs exposés à l'amiante¹⁴.

Le rapport d'expertise collective indique des bases de réflexion à partir desquelles ces recommandations peuvent être mises en œuvre.

Mettre en place un dispositif de veille des risques émergents liés aux fibres/composites de carbone

Outre le suivi d'études complémentaires sur les différents risques liés aux fibres/composites de carbone, l'étude de filières a montré que des nanotubes de carbone pouvaient être employés comme additifs dans certaines formulations de composites à base de fibres de carbone (actuellement en phase de recherche et développement). Si cette utilisation devait être confirmée, l'Afsset recommande le suivi des programmes de recherche en cours tel que le programme Génésis soutenu par Oséo visant à évaluer les risques sanitaires et environnementaux liés à la production de nanotubes de carbone, intégrés ou non dans des matrices de copolymères.

¹⁴ Conférence de consensus de 1999 et audition publique de la Haute Autorité de Santé (HAS) du 19 janvier 2010 portant sur le suivi post-professionnel des travailleurs exposés à l'amiante.

8 Bibliographie

- (1971). Mass Health Examination. Geneva: World Health Organisation. 99p p.
- (2004). Diagnosis and initial management of nonmalignant diseases related to asbestos. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*; 170(6):691-715.
- (2009). Factory Mutual Data Sheets.
- Abbé F. (2009). Les Composites Carbone-Carbone : Matériaux - Procédés - Applications. Présentation pour EMC2 Polytech'Nantes:
- Acciai M.C., Sertoli A., Gola M. et al. (2006). Occupational allergic contact dermatitis from carbon fibres impregnated with epoxy resin/curing agent matrix. *Ann. Ital. Dermatol. Allergol. Clin. Sper.*; 60(2):62-4.
- ACGIH. (2004). Industrial Ventilation 25th edition. ACGIH.
- Ameille J., Dalphin J.C., Descatha A. et al. (2006). [Occupational chronic obstructive pulmonary disease: a poorly understood disease]. *Rev. Mal. Respir.*; 23(4 Suppl):13S119-30.
- Bahlouli N. (2009). Cours Matériaux Composites, Institut professionnels des sciences et technologies, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Bardonnnet P. (1992). Résines époxydes (EP) - Composants et propriétés. (A3465):Techniques de l'Ingénieur.
- Bellmann B., Muhle H., Creutzenberg O. et al. (2003). Calibration study on subchronic inhalation toxicity of man-made vitreous fibers in rats. *Inhal Toxicol*; 15(12):1147-77.
- Bernstein D.M. (2007). Synthetic vitreous fibers: a review toxicology, epidemiology and regulations. *Crit Rev. Toxicol.*; 37(10):839-86.
- Berreuer L., de Maillard B., Nösperger S. (2002). L'industrie française des matériaux composites.
- Boatman E.S., Covert D., Kalman D. et al. (1988). Physical, morphological, and chemical studies of dusts derived from the machining of composite-epoxy materials. *Environ. Res.*; 45(2):242-55.
- Bodenes A., Andre M., Dewitte J.D. et al. (2002). Un dysfonctionnement des cordes vocales d'origine professionnelle ? *Arch Mal Prof*; 63(2):87-90.
- Bourcier D., Feldman J. L'industrie aéronautique: la fabrication et l'entretien. Encyclopédie de sécurité et de santé au travail;
- Bourcier D. (2006). Ch. 90 / Les mesures de protection et les effets sur la santé. Encyclopédie de sécurité et de santé au travail; III4p p. Genève: SafeWork Bibliothèque.
- Bourcier D.R. (1989). Exposure evaluation of composite materials with emphasis on cured composite dust. *APPL. IND. HYG.*; 4(SPEC. ISS.):40-6.
- Bruze M., Edenholm M., Engstrom K. et al. (1996). Occupational dermatoses in a Swedish aircraft plant. *Contact Derm*; 34(5):336-40.
- Casari P., Choqueuse D., Davies P. et al. (2008). Applications marines des matériaux composites - cas des voiliers de compétition. (AM5655):Techniques de l'Ingénieur.
- Centre d'animation régional en matériaux avancés (CARMA). (2004). Glossaire des matériaux composites.

- Chatain M. (2001). Matériaux composites : présentation générale. (AM5000):Techniques de l'Ingénieur.
- Cinquin J. (2002). Les composites en aérospatiale. (AM5645):Techniques de l'Ingénieur.
- CNAMTS - Direction des Risques Professionnels. (2009). Dénombrement des maladies professionnelles déclarées et reconnues par le régime général de 2004 à 2007. Caisse Nationale d'Assurance Maladie des Travailleurs Salariés.
- Crépy M. (2002). Dermatoses professionnelles aux résines époxy. Documents pour le médecin du travail; 91TA66306 p. INRS.
- Delépine A. (2007). Pour en finir avec le cancer de la vessie en milieu professionnel. Documents pour le médecin du travail; 112542 p. INRS.
- DePass LR. (1982). Evaluation of the dermal carcinogenicity of four carbon fiber materials in male C3H/HCJ mice.
- Doyle J. (1989). Suggested strategies in screening for health effects in personnel who work with composites. APPL. IND. HYG.; 4(SPEC. ISS.):64-7.
- Dupupet G. (2008). Fibres de carbone. (AM5134):Techniques de l'Ingénieur.
- EADS. (9 A.D.). Les composites dans l'aéronautique et l'espace.
- Eedy D.J. (1996). Carbon-fibre-induced airborne irritant contact dermatitis. Contact Derm; 35(6):362-3.
- Eniafe-Eveillard M., Loddé B., Sawicki B. et al. (2009). Matériaux composites. Pathologie professionnelle et de l'environnement; (16-541-B-30):Elsevier Masson SAS, Paris.
- Fahri R., Morel C., Chéron J. (2006). Matières plastiques et adjuvants - hygiène et sécurité. (ED638):INRS.
- Font D. (1992). Hygiène et sécurité dans la mise en oeuvre des matériaux composites en aéronautique. Arch Mal Prof; 53(6):426-7.
- Formisano J.A., Jr. (1989). Composite Fiber Field Study: Evaluation of Potential Personnel Exposures to Carbon Fibers during Investigation of a Military Aircraft Crash Site. Applied. Industrial. Hygiene. , Special. Issue. , pages. 54. -56. , 1 reference. , %1989.;
- Forthoffer R. (2002). Exposition aux fibres de carbone et santé au travail. Université Joseph Fourier - Faculté de Médecine de Grenoble.
- Franco G., Candura F. (1985). [Production technology and use of composite materials in the aeronautics industry, risks and pathology in the manufacturing workers]. G. Ital. Med. Lav. %1985. Mar. -May.; 7(2-3):45-57.(2-3:45-57):Giornale.
- Gay D. (1991). Matériaux composites. Hermès.
- Géraut C., Tripodi D. (2006). Dermatoses professionnelles. Encyclopédie médico-chirurgicale; 30p p. Paris: Toxicologie - Pathologie Professionnelle.
- Giocosa A. (1999). Les composites dans l'industrie automobile. (AM5600):Techniques de l'Ingénieur.
- Guidez B., Klerlein M. (2003). Effets des fibres de carbone sur la santé.
- Hackett J.P. (1999). Allergic contact dermatitis in American aircraft manufacture. Am. J. Contact Dermatitis; 10(3):157-66.

- Heinrich U., Bellmann B. (2003). Subchronic Carbon Fibers Inhalation study in rat. En ligne: <http://yosemite.epa.gov/oppts/epatscat8.nsf/ReportSearchView/B9DD1DA871606C1C85256F1F00692341>.
- Holt P.F., Horne M. (1978). Dust from carbon fibre. *Environ. Res.*; 17(2):276-83.
- INRS. (1989). Principes généraux de ventilation. (ED695):INRS.
- INRS. (2007). Guide pratique de ventilation. (ED6008):
- Jones H.D., Jones T.R., Lyle W.H. (1982). Carbon fibre: results of a survey of process workers and their environment in a factory producing continuous filament. *Ann. Occup. Hyg.*; 26(1-4):861-7.(1-4:861-7):
- JT. (1999). Essais de freinage. Exposition aux poussières de carbone. Travail et sécurité; 58448 p.
- Kanerva L., Jolanki R., Estlander T. et al. (2000). Airborne occupational allergic contact dermatitis from triglycidyl-p-aminophenol and tetraglycidyl-4,4'-methylene dianiline in preimpregnated epoxy products in the aircraft industry. *Dermatology (Basel)*; 201(1):29-33.
- Kasting C., McCullough J., Kiefer M. (2000). U.S. Airway/Charlotte Aircraft Support Center, Charlotte, North Carolina. NIOSH. 13 p.
- Kauffer E., Vigneron J., Veissière S. (1990). Emission de fibres lors de l'usinage de matériaux composites. Cahier de notes documentaires; 138INRS.
- Krawczak P. (2002). Réservoirs haute pression en composites. (AM5530):Techniques de l'Ingénieur.
- Lauwerys R., Haufroid V., Hoet P. et al. (2007). Toxicologie industrielle et intoxication professionnelles. Issy les Moulineaux: Elsevier Masson SAS.
- Luchtel D.L., Martin T.R., Boatman E.S. (1989). Response of the rat lung to respirable fractions of composite fiber-epoxy dusts. *Environ. Res.*; 48(1):57-69.
- Luyckx J. (1999). Composites à fibres de carbone dans le génie civil. (AM5620):Techniques de l'Ingénieur.
- Maltoni C., Minardi F. (1989). Recent Results of Carcinogenicity Bioassays of Fibres and Other Particulate Materials. Non-occupational. Exposure to Mineral Fibres. , J. Bignon. , J. Peto. and R. Saracci. , Editors.; Lyon(90):
- Martin T.R., Meyer S.W., Luchtel D.R. (1989). An evaluation of the toxicity of carbon fiber composites for lung cells in vitro and in vivo. *Environ. Res.*; 49(2):246-61.
- Mathias C.G.T. (1987). Allergic contact dermatitis from a nonbisphenol A epoxy in a graphite fiber reinforced epoxy laminate. *J. Occup. Med.*; 29(9):754-5.
- Maxim L.D., Boymel P., Chase G.R. et al. (2002). Indices of fiber biopersistence and carcinogen classification for synthetic vitreous fibers (SVFs). *Regul Toxicol Pharmacol*; 35(3):357-78.
- Maxim L.D., Galvin J.B., Niebo R. et al. (2006). Occupational exposure to carbon/coke fibers in plants that produce green or calcined petroleum coke and potential health effects: 2. Fiber concentrations. *Inhal Toxicol*; 18(1):17-32.
- Minciullo P.L., Patafi M., Ferlazzo B. et al. (2004). Contact dermatitis from a fishing rod. *Contact Derm*; 50(5):322.
- Moolgavkar S.H., Turim J., Brown R.C. (2001). The power of the European Union protocol to test for carcinogenicity of inhaled fibers. *Regul Toxicol Pharmacol*; 33(3):350-5.

- Moreau B., Grzebyk M. (2008). Utilisation des matériaux fibreux en France. Hygiène et sécurité du travail - Cahiers de notes documentaires; 21343 p. INRS.
- Neugebauer R., Helbing G., Wolter D. et al. (1981). The body reaction to carbon fibre particles implanted into the medullary space of rabbits. *Biomaterials*; 2(3):182-4.
- Oberdörster G. (2002). Toxicokinetics and effects of fibrous and nonfibrous particles. *Inhal Toxicol*; 14(1):29-56.
- Owen P.E., Glaister J.R., Ballantyne B. et al. (1986). Subchronic inhalation toxicology of carbon fibers. *J Occup Med*; 28(5):373-6.
- Parnell M. (1987). Current application and studies on health effects of carbon fibers-military point of view.
- Petit Moussailly S., Le Bacle V., Vincent R. et al. (2002). Les fibres de carbone et de graphite. Eléments pour une évaluation du risque. Documents pour le medecin du travail N°92, INRS;
- Reyne M. (1998). Les composites dans le sport et les loisirs. (AM560):Techniques de l'Ingénieur.
- Richards R.J., Hunt J. (1983). Reaction of mineral dusts with primary lung fibroblast cultures. *Environ. Health Perspect.*; 51(61-5).
- Ronchail G., Petit J. (1998). Caractéristiques d'explosivité de poussières industrielles. Hygiène et sécurité du travail - Cahiers de notes documentaires; 170(ND 2070-170-98):19 p. INRS.
- Rosenberg N. (2009). Affections respiratoires professionnelles allergiques dans le secteur des plastiques. Documents pour le médecin du travail; 118251 p. INRS.
- Salvetat J., Poulin P. (2007). Renfort mécanique des composites par les nanotubes de carbone. (NM3100):Techniques de l'Ingénieur.
- Smith PA., Teichert U. (2001). Carbon fibers: 3-month biopersistence inhalation study in rat. En ligne: <http://yosemite.epa.gov/oppts/epatscat8.nsf/ReportSearchView/B9DD1DA871606C1C85256F1F00692341>.
- Styles J.A., Wilson J. (1973). Comparison between in vitro toxicity of polymer and mineral dusts and their fibrogenicity. *Ann. Occup. Hyg.*; 16(3):241-50.
- Sylvain D.C. (1996). New Hampshire Ball Bearing, Astro Division, Laconia, New Hampshire. NIOSH. 14 p.
- Thomson S.A. (1989). Toxicology of Carbon Fibers. *Applied. Industrial. Hygiene.* , Special. Issue. , pages. 29. -33. , 35.;
- Tran C.L., Jones A.D., Cullen R.T. et al. (1997). Overloading of clearance of particles and fibres. *The Annals of Occupational Hygiene*; 41(Supplement 1):237-43.
- Troitskaia N.A. (1993). [A comparative study of cytotoxicity of dust of carbon fibers and other fibrous materials]. *Gig Sanit*; 3):28-30.
- Troitskaya N.A., Kuzmin S.V., Velichlovsky B.T. (2002). State of the art about possible effects of carbon fibres on human body. Yekaterinburg: Ural Regional Centre for Environmental Epidemiology.
- Vigan M. (2005). Epidemiology of contact sensitization to metals. *Ann. Dermatol. Venereol.*; 132(6-7 I):571-5.
- Vu V. (1988). Health Hazard Assessment of Nonabestos Fibers. Final draft. Washington DC: U.S. Environmental Protection Agency.

Waritz R.S., Ballantyne B., Clary J.J. (1998). Subchronic inhalation toxicity of 3.5-microm diameter carbon fibers in rats. J Appl Toxicol; 18(3):215-23.

Weiss J., Bord C. (1983). Les matériaux composites. Usine Nouvelle.

Zhang Z., Wang X., Lin L. et al. (2001). The Effects of Carbon Fibre and Carbon Fibre Composite Dust on bronchoalveolar Lavage Component of Rats. J Occup Health; 43(75-9).

ANNEXES

Annexe 1 : Lettre de saisine



COURRIER REÇU LE

25 JAN. 2008



Madame Michèle Froment-Védrine
AFSSET
253, avenue du Général Leclerc
94701 Maisons-Alfort

Le 16 janvier 2008

Madame,

Lors du dernier trimestre 2007, nous avons réuni les élus CGT des CHSCT des sites d'Airbus puis ceux de Dassault Aviation.

Au cours de ces deux réunions, les élus ont constaté dans l'aéronautique, une utilisation de plus en plus massive de composites de carbone.

Ils ont identifié deux situations dangereuses :

- La première est dans la fabrication de ces composites. Des risques chimiques plus ou moins connus, des risques imprévus pouvant apparaître en raison des mélanges de différents produits.
- La deuxième est dans l'usinage de ces produits. Le composite est scié, découpé, meulé, percé, poncé, ébavuré, fraisé, rectifié. Ces différentes opérations occasionnent de la poussière très fine. A la suite du drame de l'amiante, une forte inquiétude gagne les salariés sur les risques encourus en étant particulièrement exposés à ces poussières. Une inquiétude d'autant plus forte qu'il y a des informations contradictoires sur la taille réelle de ces fibres.

C'est la raison pour laquelle nous sollicitons l'AFSSET sur la nécessité d'explorer tous les risques que peut engendrer l'utilisation massive de composites de carbone.

Nous vous prions d'agréer, Madame, nos salutations distinguées.

Pour la Confédération
Jean-François NATON

Pour la Fédération FTM-CGT
Yves BONGIORNO

Annexe 2 : Suivi des mises à jour du rapport

Date	Version	Pages	Description de la modification
Février 2010	01	156	Version finale

Annexe 3 : Synthèse des déclarations publiques d'intérêts des experts par rapport au champ de la saisine

RAPPEL DES RUBRIQUES DE LA DECLARATION PUBLIQUE D'INTERETS

IP-A	Interventions ponctuelles : autres
IP-AC	Interventions ponctuelles : activités de conseil
IP-CC	Interventions ponctuelles : conférences, colloques, actions de formation
IP-RE	Interventions ponctuelles : rapports d'expertise
IP-SC	Interventions ponctuelles : travaux scientifiques, essais, etc.
LD	Liens durables ou permanents (Contrat de travail, rémunération régulière ...)
PF	Participation financière dans le capital d'une entreprise
SR	Autres liens sans rémunération ponctuelle (Parents salariés dans des entreprises visées précédemment)
SR-A	Autres liens sans rémunération ponctuelle (Participation à conseils d'administration, scientifiques d'une firme, société ou organisme professionnel)
VB	Activités donnant lieu à un versement au budget d'un organisme

SYNTHESE DES DECLARATIONS PUBLIQUES D'INTERETS DES MEMBRES DU CES PAR RAPPORT AU CHAMP DE LA SAISINE

NOM	Prénom	Date de déclaration des intérêts
	Rubrique de la DPI	
	Description de l'intérêt	
Analyse Afsset :	<i>en cas de lien déclaré</i>	

BADOT	Pierre-Marie	29 novembre 2007
		03 novembre 2008
		16 février 2009
		30 octobre 2009
	Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset :	/	
BELZUNCES	Luc	19 avril 2008
		29 octobre 2009
	Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset :	/	

CÉZARD Christine	19 décembre 2006
Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset : /	
DESLAURIERS Michel	26 juin 2007
	29 octobre 2009
LD	
Médecin du travail au sein d'EDF-GDF	
Analyse Afsset : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine	
EMPEREUR-BISSONNET Pascal	15 avril 2008
	30 novembre 2009
Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset : /	
ENRIQUEZ Brigitte	20 septembre 2007
	25 juin 2009
Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset : /	
FARDEL Olivier	26 juin 2007
Analyse Afsset : Aucun lien déclaré	
/	
FÉNET Hélène	20 septembre 2007
Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset : /	
FERRARI Luc	11 octobre 2007
Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset : /	
FONTANA Luc	20 juin 2008
	26 octobre 2009
Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset : /	
FOUILHÉ SAM-LAÏ Nathalie	20 septembre 2007
	4 novembre 2009
Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset : /	
GUENOT Dominique	20 septembre 2007
	26 octobre 2009
Aucun lien déclaré	
Analyse Afsset : /	

GUERBET Michel	26 juin 2007 29 octobre 2009
Aucun lien déclaré Analyse Afsset : /	
HUYNH Cong Khanh	20 septembre 2007 26 octobre 2009
Aucun lien déclaré Analyse Afsset : /	
LAFON Dominique	14 avril 2008 12 novembre 2009
LD Médecin du travail pour Dassault Falcon Service Analyse Afsset : Dans la mesure où le lien avec Dassault Falcon Service déclaré est susceptible de mener à une situation de conflit d'intérêts, M Lafon n'a participé à aucune séance de CES traitant de cette saisine.	
LALÈRE Béatrice	26 juin 2007 24 octobre 2009
Aucun lien déclaré Analyse Afsset : /	
LAUDET Annie	20 septembre 2007
Aucun lien déclaré Analyse Afsset : /	
LEPOITTEVIN Jean-Pierre	26 septembre 2008 20 novembre 2009
Aucun lien déclaré Analyse Afsset : /	
MACHEREY Anne-Christine	26 juin 2007
Aucun lien déclaré Analyse Afsset : /	
MÉNÉTRIER Florence	22 avril 2008 18 novembre 2009
Aucun lien déclaré Analyse Afsset : /	
PFOHL-LESZKOWICZ Annie	12 avril 2008 10 novembre 2009
Aucun lien déclaré Analyse Afsset : /	
PICART Daniel	26 septembre 2007 23 octobre 2009

Aucun lien déclaré		
Analyse Afsset : /		
ROUDOT	Alain-Claude	26 mars 2008 27 octobre 2009
Aucun lien déclaré		
Analyse Afsset : /		
SECRETAN	Béatrice	27 juin 2008 27 octobre 2009
Aucun lien déclaré		
Analyse Afsset : /		
STEENHOUT	Anne	20 février 2008 20 novembre 2009
Aucun lien déclaré		
Analyse Afsset : /		
TARDIF	Robert	23 janvier 2008 2 novembre 2009
Aucun lien déclaré		
Analyse Afsset : /		
THYBAUD	Éric	04 juillet 2008 25 septembre 2008 18 novembre 2008
Aucun lien déclaré		
Analyse Afsset : /		

SYNTHESE DES DECLARATIONS PUBLIQUES D'INTERETS DES EXPERTS RAPPORTEURS PAR RAPPORT AU CHAMP DE LA SAISINE

NOM Prénom		Dates de déclaration des intérêts
Analyse Afsset :		
AVIGNON	Michel	14 janvier 2007 19 novembre 2008 21 octobre 2009
Analyse Afsset : Aucun lien déclaré.		
EL KHATIB	Aïcha	5 mai 2008 20 novembre 2009
Analyse Afsset : Aucun lien déclaré.		
GAFFET	Eric	6 novembre 2008

		24 octobre 2009
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré.	
JAURAND	Marie-Claude	24 septembre 2008
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré.	
MARCHAL	Didier	21 janvier 2007 29 avril 2008 24 octobre 2009
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré.	
SOYEZ	Alain	2 janvier 2007 11 juillet 2007 27 octobre 2009
Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré.	

Annexe 4: Description de différents procédés mis en œuvre dans la fabrication des matériaux composites

1. Les technologies manuelles de transformation

Les technologies manuelles de transformation des composites représentent environ 1/5ème du secteur français des composites, leur développement est en baisse à causes des directives limitant les émissions de styrène (COV). Les procédés manuels sont utilisés pour la fabrication sur commande de pièces de grandes dimensions destinées principalement aux industries :

- de l'aéronautique (voilure, empennage, mobilier) ;
- du ferroviaire (panneaux et aménagement de voitures) ;
- de la construction nautique (coques).

Les technologies manuelles de transformation des composites utilisent des moules ouverts ; ce sont principalement celles décrites ci-dessous.

1.1 Moulage au contact

Le moulage au contact est utilisé principalement pour les composites « grande diffusion », il est manuel et permet la réalisation de pièces à partir de résines thermodurcissables. Le procédé consiste à déposer sur la forme :

- une couche de surface (gel coat) et des catalyseurs de polymérisation ; alternativement des couches de renforts (mats ou tissus) imprégnés au rouleau d'une résine polymérisant dans des conditions proches de l'environnement ambiant de l'atelier.
- dépose des tissus ou nappes préimprégnés préalablement découpés à la forme voulue dans ou sur une forme par plis successifs (phase de drapage) ;
- couverture de l'ensemble par une membrane souple et étanche et mise sous vide pour éliminer les solvants parasites ;
- l'ensemble est porté en autoclave à haute température (>200°C) et haute pression (15 bars) pour la polymérisation (phase d'autoclavage).
- après durcissement de la résine, la pièce est démoulée et détournée.

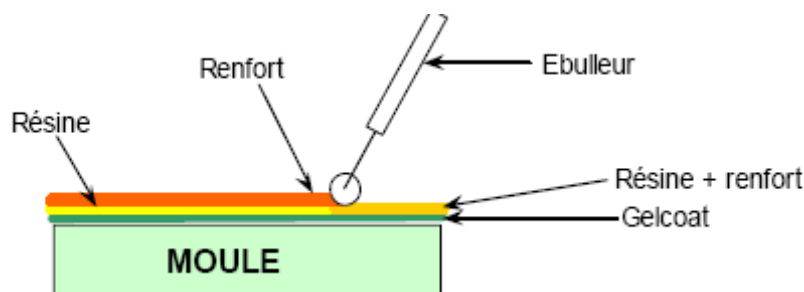


Schéma 37: moulage au contact (CARMA, 2006)

Cas d'utilisation :

- Procédé pour petites séries : de 1 à 1000 pièces / an
- Pièces de grandes à très grandes dimensions
- Revêtement sur supports divers et in situ

Matières premières :

- Renforts : mats, tissus de fibre de verre principalement (taux de renfort volumique allant jusqu'à 35 % dans le cas du verre)
- Résines : polyesters, époxy, phénoliques, vinylesters
- Divers : catalyseur, accélérateur, charges, pigments, agent de démoulage, acétone

Domaines d'application :

- Nautisme
- Piscine
- Génie chimique
- Transport, carrosserie (petites séries)
- Bâtiment, travaux public (coffrage)



Composite fabriqué par moulage au contact (CARMA, 2006)

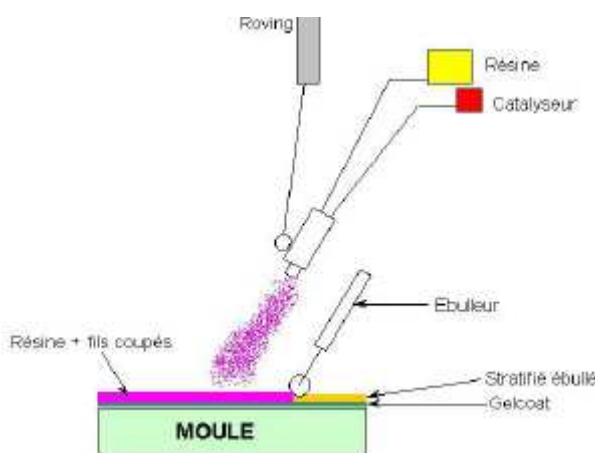
1.2 Moulage par projection simultanée

Procédé manuel ou robotisé permettant la réalisation de pièces à partir de résines thermodurcissables. Les matières premières sont mises en œuvre à l'aide d'une machine dite "de projection". La résine catalysée et les fibres de renfort coupées (roving) sont projetées

simultanément au moyen d'un pistolet sur une forme ; les étapes de la fabrication sont les suivantes :

- dépose des tissus ou nappes préimprégnés préalablement découpés à la forme voulue dans ou sur une forme par plis successifs (phase de drapage) ;
- couverture de l'ensemble par une membrane souple et étanche et mise sous vide pour éliminer les solvants parasites ;
- l'ensemble est porté en autoclave à haute température ($>200^{\circ}\text{C}$) et haute pression (15 bars) pour la polymérisation (phase d'autoclavage).

Les fils coupés en filament de verre et la résine sont projetés sur la surface du moule puis compactés et ébullés à l'aide de rouleaux et d'ébulleurs. La résine préaccélérée est catalysée en continu lors de sa projection.



Moulage par projection simultanée (CARMA, 2006)

Cas d'utilisation :

- Production de pièces de moyennes à grandes dimensions
- Recherche de réduction des coûts par rapport au contact
- Petite et moyenne série

Matières premières :

- Renfort : fibre de verre sous forme de roving assemblés, taux de renfort de 25 à 35 % en volume.
- Résines : principalement polyesters mais aussi phénoliques ou hybrides
- Divers : catalyseurs, accélérateur, pigments, charges, agent de démoulage, solvant

Applications :

- Production de bateaux
- Revêtements

- Bâtiments : façade, articles sanitaires
- Travaux public : coffrages
- Capotage industriel
- Panneaux sandwichs pour camions isothermes

Les technologies manuelles de transformation représentent encore 21% des composites transformés en France, dont 7% pour la projection simultanée ; ils sont toutefois en en déclin relatif pour les raisons suivantes :

- sous la pression des pays nordiques, les émissions toxiques (COV), tel le styrène contenu dans les polyesters insaturés, sont susceptibles, à terme, d'une exposition moyenne (VME) de 50 ppm (soit 215mg/m³) admise encore aujourd'hui mais qui doit prochainement être ramenée à 20 ppm;
- des cadences sont faibles, de l'ordre d'une pièce par journée, incompatibles avec la productivité des secteurs de l'automobile, des sports et loisirs.

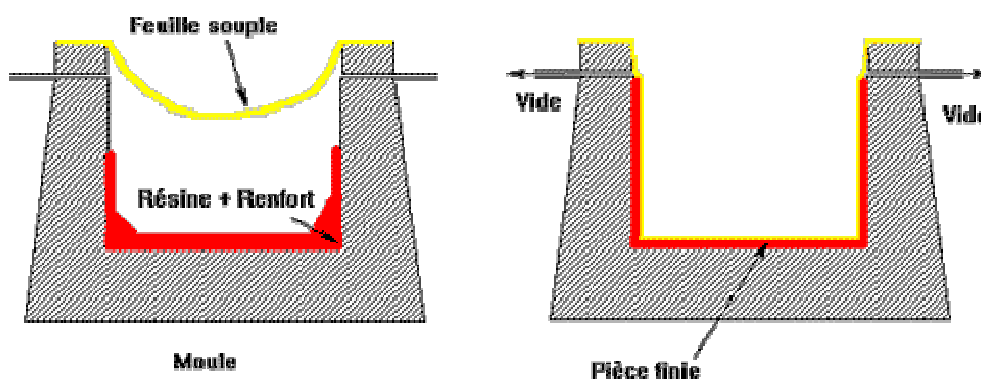
2. Les technologies dites en moule fermé

2.1 Moulage sous vide

Le moulage sous vide s'effectue entre moule et contre-moule rigide, semi-rigide ou souple suivant la technologie de mise en œuvre.

Le renfort (mat, tissu, préforme) est placé à l'intérieur du moule ; la résine catalysée est versée sur le renfort. On utilise la pression qui s'exerce sur le moule lors de la mise sous vide pour répartir la résine et imprégner le renfort.

La résine peut également être injectée par l'aspiration consécutive au vide.



Principe du moulage sous vide

Cas d'utilisation :

- Production en petites séries de pièces nécessitant deux faces lisses
- Amélioration des conditions de travail et d'hygiène (réduction des émanations de styrène)

Matières premières :

- Renforts : mats fils coupés ou fils continus, préformes, tissus
- Résines : polyester, vinylester, phénolique, époxy
- Divers : catalyseur, accélérateur, pigments, charges, agent de démoulage, solvant

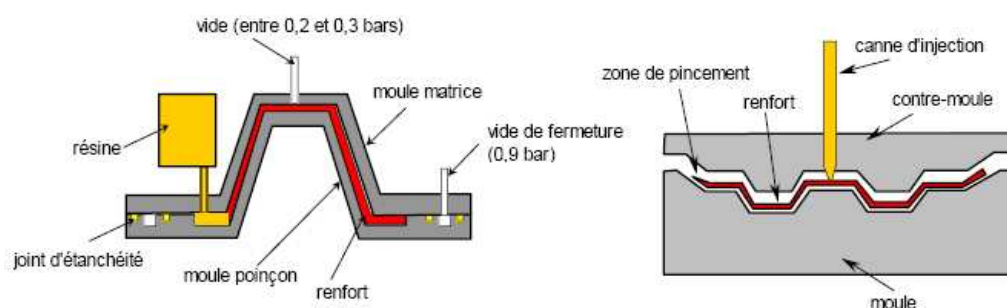
Domaines d'application :

- Bâtiment : coupoles d'éclairage zénithal
- Transports : panneaux sandwichs pour caion isothermes, conteneurs
- Pièces diverses : casques de protection enveloppants, capotages...

2.2 Moulage par injection basse pression de résine - RTM

Le procédé RTM (Resin Transfert Molding) est celui qui se développe actuellement le plus en Europe, en particulier pour la réalisation de petites séries, grâce à l'amélioration des méthodes de simulation de l'injection de résine. Il permet, en 20 à 30 minutes, la réalisation simultanée du matériau composite et de l'objet fini.

Le renfort (mats, préforme en filament de verre continu) est disposé dans l'entrefer du moule. Une fois celui-ci solidement fermé, la résine thermodurcissable (polyester) de faible viscosité, accélérée et catalysée, est injectée sous faible pression (1.5 à 5 bars) à travers le renfort jusqu'au remplissage complet de l'empreinte. La polymérisation est auto-entretenu grâce à l'échauffement dégagé au cours de la réaction de polymérisation. Après durcissement de la résine, le moule est ouvert et la pièce démoulée.



Moulage par injection basse pression de résine – RTM (CARMA, 2006)

Cas d'utilisation :

- Procédé pour moyennes séries : 1000 - 10000 pièces/an
- Pièces demandant une reproductibilité d'épaisseur

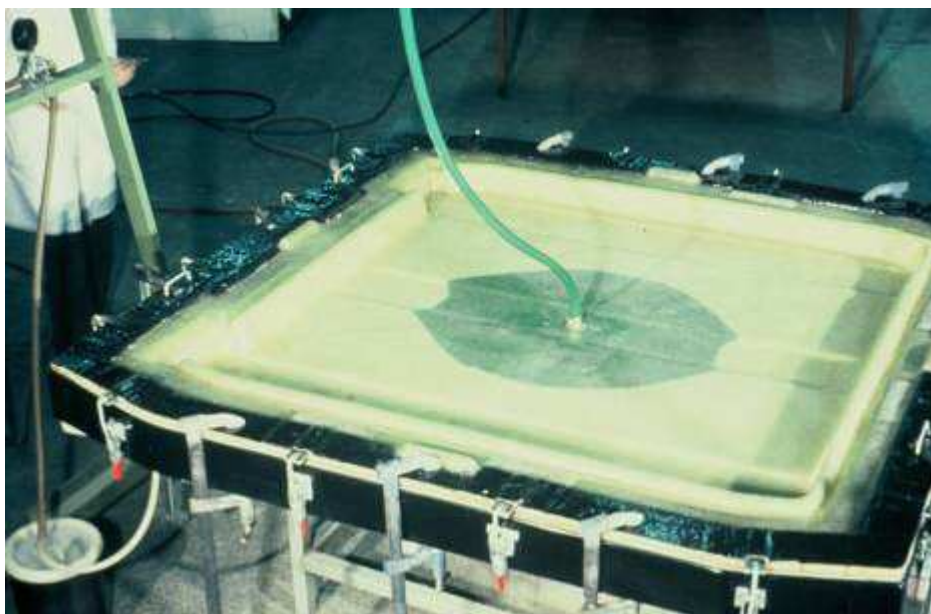
Matières premières :

- Renforts : mats de fils coupés ou continu, préformes, voiles de surface ou/et tissus de verre, Taux de renfort : 20 - 60 %
- Résines : polyesters, phénoliques (résols), époxydes, vinylesters
- Divers : catalyseurs, accélérateur, pigments, charges, agents démoulants, solvant de rinçage

Domaines d'application :

Ce procédé est bien adapté à la réalisation de pièces de petite taille en petite série :

- en aéronautique, pour les pièces de dimension inférieure au mètre,
- dans le secteur automobile : toits, structure porteuse de petites voitures, cabines de camions, spoilers,
- dans le secteur ferroviaire : mobilier d'intérieur des voitures,
- dans la construction : salles de bains, réservoirs à essence, panneaux d'éoliennes,
- pour les sports et loisirs : raquettes de tennis, skis,
- dans la construction nautique, secteur en progression, pour de petites pièces.



Composite fait par moulage par injection basse pression de résine – RTM (CARMA, 2006)

Le procédé RTM assure la transformation d'environ 5% des composites en France contre 8% en Europe ; il tend à se substituer aux technologies manuelles pour les raisons suivantes :

- le procédé est en moule fermé (donc, pas de dégagement de vapeurs nocives),
- les cadences sont plus élevées, de 10 à 100 pièces par jour.

3. Les technologies pour grandes séries

La compression de semi-produits thermodurcissables

Les technologies de compression de semi-produits thermodurcissables SMC/BMC, bien adaptées à la fabrication en grande série, devraient, au cours des prochaines années, connaître un essor en Europe.

Toutefois, les semi-produits SMC/BMC doivent être stockés à une température comprise entre – 5°C et –18°C.

3.1 Moulage par injection de compound - BMC

Le compound BMC (Bulk Molding Compound) préparé dans un malaxeur est une masse à mouler constituée de résine, de charges et d'adjuvants divers, renforcée par des fils de verre coupés.

Le compound est moulé à chaud (130 - 150 °C) par injection (principalement) pour permettre la polymérisation entre moule et contre-moule en acier usiné. La pression (50 à 100 bars) de fermeture du moule entraîne le fluage de la matière préalablement dosée et le remplissage de l'empreinte. Le temps de durcissement très court (2 à 5 minutes) permet un démoulage rapide.

Cas d'utilisation :

- Production en grandes séries
- Pièces de taille petite et moyenne, plus ou moins épaisses

Matières premières :

- Compound du commerce ou compound préparé en interne :
- Résine polyester (principalement), catalyseur à chaud, agent de démoulage, charges, pigments, éventuellement agents anti-retrait et de mûrissement
- Renfort : fils de filaments continus de verre coupés (6 à 25 mm de longueur) à raison de 10 à 28%

Exemples d'application :

- Pièces pour appareillages électriques
- Pièces automobiles sous capot
- Pièces industrielles diverses

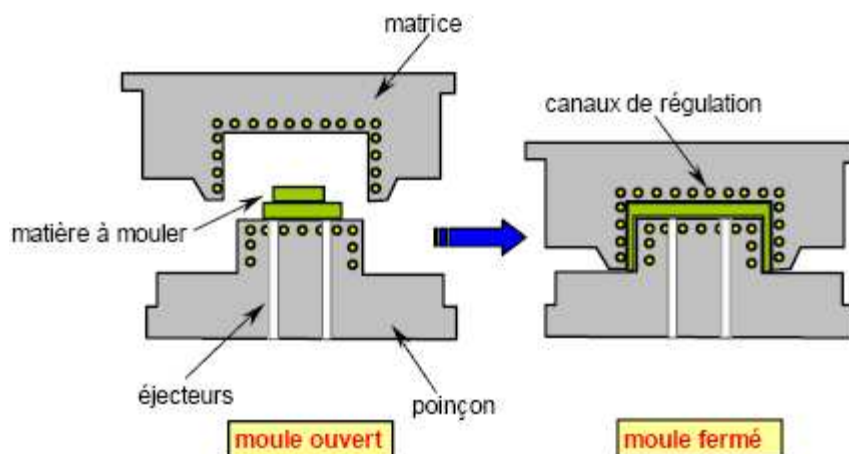


Composite fait par moulage par injection de compound – BMC (CARMA, 2006)

3.2 Moulage par compression de mat préimprégné - SMC

Le mat préimprégné SMC (Sheet Molding Compound) est constitué d'une nappe de fils coupés ou continus, imprégnée par un mélange de résine polyester, de charges et d'adjuvants spécifiques divers.

Découpé en flans de masse et dimensions déterminées, le mat préimprégné est moulé à chaud (140 à 160 °C) par compression entre un moule et un contre-moule en acier usiné. La pression (50 à 100 bars) entraîne le fluage de la matière et le remplissage de l'empreinte. Le temps de durcissement très court (en fonction de l'épaisseur) permet un démoulage rapide.



Moulage par compression de mat préimprégné – SMC (CARMA, 2006)

Cas d'utilisation :

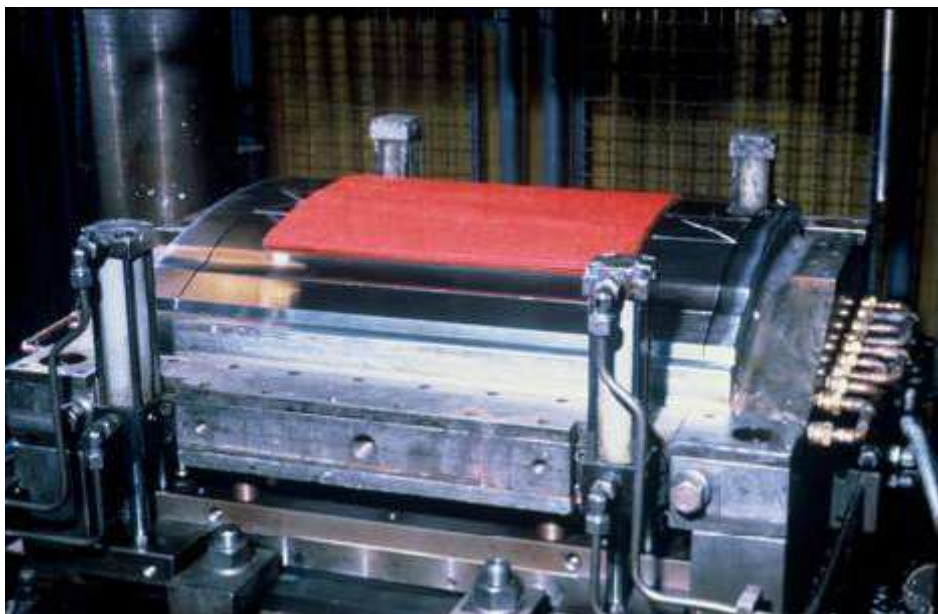
- Production en grandes séries
- Pièces d'aspect

Matières premières :

- Mat préimprégné du commerce ou compound préparé en interne :
- Mélange d'imprégnation : polyesters, agents compensateurs de retrait, charges, catalyseurs, inhibiteurs, agents de mûrissement, agents de démoulage, pigments
- Renfort : fils de verre spécifique sous forme de roving (taux de renfort 25 à 50 % pondéral)

Domaines d'applications :

- Industrie automobile (tourisme et utilitaire) : pièces de carrosseries sous capots, pièces de protection (boîtiers de phares, poutres de pare-chocs)
- Industrie électrique : coffrets de comptage, réglette d'éclairage, boîtiers, composants électriques, supports de lampes
- La construction : panneaux, composants de cuisines et de salles de bain ; les sports et loisirs.



Composite fait par moulage par compression de mat preimprégné – SMC (CARMA, 2006)

Le procédé de compression de semi-produits SMC/BMC est le plus répandue en France ; il représente environ **35% des composites transformés** contre 12% en Europe.

Les technologies de compression SMC/BMC devraient progresser au rythme d'environ **6% par an en Europe** ; elles présentent, en effet, les avantages suivants :

- elles sont bien adaptées aux cadences élevées de fabrication de produits de « grande diffusion »
- elles utilisent des moules fermés, limitant les émanations de COV (styrène).

4. Autres procédés de transformation par moulage

Semi-produits en composite thermoplastique

Pour les composites thermoplastiques, on utilise une méthode dite sèche qui à partir d'un renfort mécaniquement imprégné d'une matrice thermoplastique, constitue un semi-produit prêt à l'emploi.

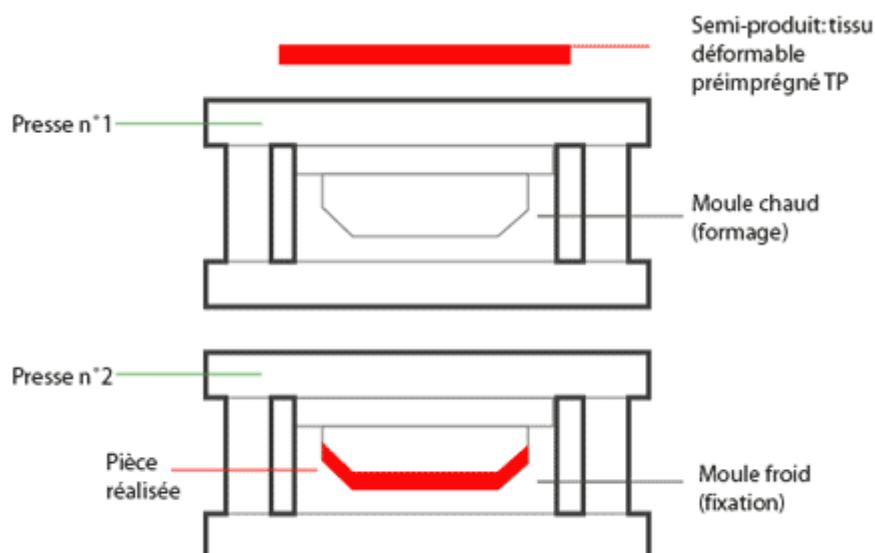
On distingue deux types de semi-produits :

Granulé dit TPR (thermoplastique renforcé)

- Granulés à fibres courtes: polymères techniques renforcés de fibres de verre ou de carbone (taux de l'ordre de 30%).
- Granulés à fibres longues: fibre continue enrobée de polymère; la fibre a la même longueur que le granulé après découpe.

La plaque dite TRE (thermoplastique renforcé estampable) est composée de 2 feuilles thermoplastiques extrudées entre lesquelles on insère 1 ou 2 mats de renforts; l'ensemble est repris par calandrage à chaud, puis refroidi et découpé à la demande.

La plaque de TRE est pressée successivement dans un moule chaud (phase de formage) puis dans un moule froid (phase de fixation) pour un moulage à relativement basse pression (5/40 bars)



Compression moyenne pression pour obtenir des composites hautes performances

Le procédé d'estampage TRE concerne le secteur automobile : poutres de pare-chocs, faces-avant de caisses, dossiers de sièges, carters.

4.1 Moulage par pultrusion

Le procédé est destiné à la réalisation en continu de profilés de sections constantes.

- Des renforts filamenteux en fibre de verre continus, rovings divers, mats et tissus en bandes de largeurs appropriées, tirés par un banc de traction situé en fin de ligne de production, sont successivement prédisposés de façon précise, imprégnés de résine et mis à la forme désirée par passage à travers une filière chauffée qui assure la polymérisation et dans laquelle s'effectue le durcissement de la résine. Les éléments utilisés sont les suivants :
- des résines polyesters ou époxy ;
- des fibres de verre ou plus rarement de carbone avec des taux de renforts de 50 à 80%.

Cas d'utilisation :

- Réalisation de profilés en quantités significatives (plusieurs milliers de mètres linéaires).

Matières premières :

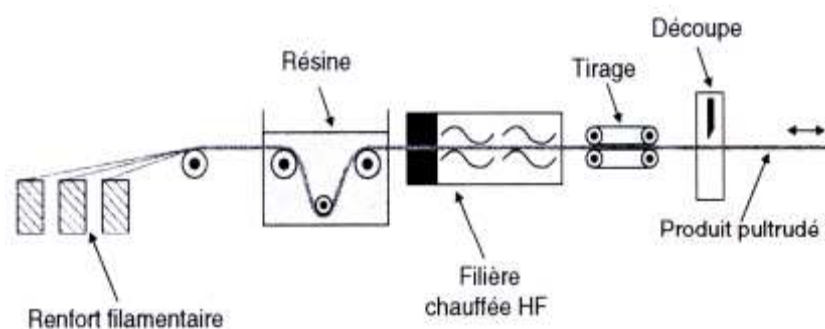
- Renforts : rovings directs, fils texturés, mats fil continus (liant insoluble), tissus
- Résines : polyester, époxy, vinylester, acrylique, phénolique
- Divers : systèmes durcisseurs, charges, pigments, lubrifiants

Domaine d'application :

Les principales applications des matériaux composites réalisés par la pultrusion concernent des profilés destinés à :

- la construction électrique : isolant électriques ; Tous profilés isolant électriques ou résistants à la corrosion
- la construction civile et industrielle : plates-formes de ponts, signalisation, échelles ;
- les sports et loisirs : cannes, clubs, perches, boulons d'ancrage, âmes d'isolateurs électriques haute tension, cannes à pêche

Ce procédé est peu développé en France, utilisé par seulement 5 ou 6 transformateurs ; il permet de fabriquer par une opération unique et continue le matériau composite et le produit fini sous forme de profilés longs.



Moulage par pultrusion (CARMA, 2006)

La pultrusion est encore peu développée en France (moins de 2%), elle est faiblement représentée en Europe (de l'ordre de 5%). Cependant, le procédé commence à se développer, en particulier en Allemagne et au Royaume Uni, avec une croissance annuelle d'environ 10%.

La pultrusion représente au Canada, et aux Etats Unis près de 10% des composites transformés, en particulier dans les domaines suivants :

- la construction civile (poutres pultrudées), pour le renforcement de structures existantes;
- la construction industrielle (plates-formes);
- l'automobile (sols isolants de camions).

Plus de 80% des produits en composites pultrudés aux Etats Unis correspondent à des réalisations spécifiques pour un client, le reste étant des produits standards.

Des normes de tolérances et de sécurité européennes spécifiques à la pultrusion sont développées par un groupe dirigé par le GPRMC (Groupement européen des Plastiques Renforcés / Matériaux Composites) et l'*European Pultrusion Technology Association* (EPTA), mais seules des directives générales sont applicables aux Etats Unis.

4.2 L'imprégnation en continu

L'imprégnation continu a été le premier procédé industrialisé de fabrication des composites mais elle ne représente plus en France que 4% des composites transformés.

Le procédé permet de produire **simultanément et d'une manière continue** le matériau composite et les produits finis sous formes de plaques ; le cycle de fabrication est de l'ordre de **6 à 12 mètres/minute**. Les étapes de mise en œuvre du procédé sont les suivantes :

- les renforts (mats de fibres de verre coupées) et la résine **polyester** sont mélangées par absorption et pression mécanique sur un rouleau transfert ;
- la polymérisation a lieu dans une étuve entre 60°C et 80°C.

Les principales applications concernent essentiellement la construction civile et industrielle avec des plaques ondulées, des bacs de couverture (toiture) industrielle, des couvertures d'étanchéité d'habitation et des chemins de câbles.

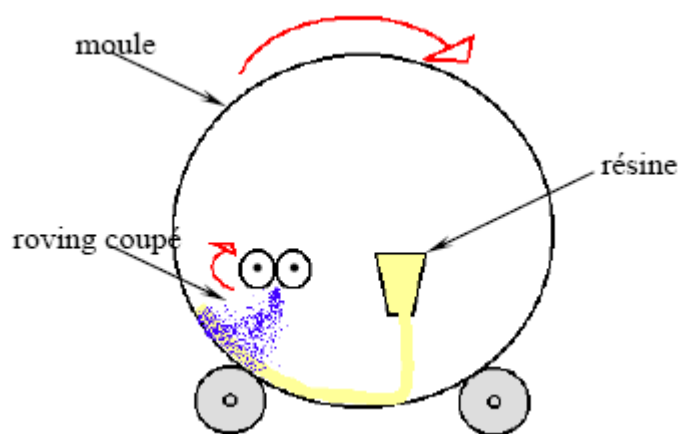
Malgré l'ancienneté du procédé – il constitue le premier essai d'industrialisation des composites - l'imprégnation en continu ne représente que 4% des composites transformés en France et moins de 8% en Europe. Les applications des composites réalisés par le procédé d'imprégnation continue sont limitées par le peu de diversité des formes compatibles avec le procédé et les médiocres caractéristiques mécaniques du produit obtenu.

4.3 Moulage par centrifugation

Procédé de moulage limité aux enveloppes cylindriques, il permet de réaliser **simultanément** le corps de révolution et le matériau composites A l'intérieur d'un moule métallique cylindrique en rotation à basse vitesse, on dépose des fils coupés à partir de roving (ou du mat), de la résine catalysée et accélérée et éventuellement des charges granulaires. Puis, on augmente la vitesse de rotation du moule pour densifier et débuller la matière. Il se forme sous l'effet de la force centrifugeuse après polymérisation, une structure de révolution.

Après durcissement de la résine, éventuellement accélérée par un apport thermique, on peut extraire très facilement la pièce du moule.

Le cycle de fabrication est d'une durée de quelques heures (fonction du volume réalisé).



Moulage par centrifugation (CARMA, 2006)

Cas d'utilisation :

Le procédé n'a que des applications **marginales** réduites à quelques pièces cylindriques :

- Production de tuyau (écoulement gravitaire et basses pression)
- Production de grandes viroles (moulage par rotation : centrifugation basse vitesse)

Matières premières :

- Résines : polyesters, vinylesters, éventuellement époxydes
- Renforts : roving coupé in situ (mats disposés à l'arrêt pour petits diamètres)
- Divers : systèmes catalytiques, pigments, sable

Exemples d'application :

- Tuyaux : jusqu'à 2 m de diamètre
- Cuves (diamètre 1 à 2 m)
- Silos (diamètre 4 à 5 m, longueur 10 à 12 m)
- Cages de presseoirs à vin

Les composites transformés par centrifugation ont des propriétés mécaniques moyennes ; la place de cette technologie reste marginale en France, utilisée par seulement 3 transformateurs.

Le choix des formes est limité et les caractéristiques mécaniques sont moins bonnes que celles des composites obtenus par enroulement filamentaire.

4.4 L'enroulement filamentaire

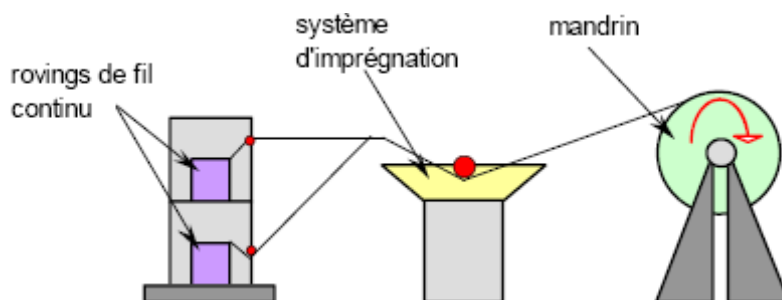
Procédé de moulage limité aux formes de révolution, il a été initialement destiné à la réalisation d'enveloppes de révolution nécessitant de hautes performances mécaniques par enroulement progressif sur un mandrin, selon un angle déterminé de fils de verre imprégnés de résine.

L'enroulement filamentaire est particulièrement adapté aux composites « hautes performances » car le procédé, compatible avec des taux élevés de renfort, permet une orientation précise des fibres.

Par la suite, le procédé a été étendu à des structures moins performantes en associant aux rovings bobinés d'autres types de renfort (fils coupés, mat, tissu) appliqués de façon adaptée.

Le procédé d'enroulement filamentaire est adapté à la production en petite série de corps creux de révolution. Le procédé réalise simultanément le matériau et le produit ; il consiste à enrouler un renfort continu imprégné de résine sur un mandrin tournant. Le temps de cycle peut atteindre quelques jours en fonction du volume et de la complexité des formes ; il est utilisé avec :

- des matrices époxy ou polyester ;
- des fibres continues de verre standard ou autres; les taux de renforcement peuvent être élevés (jusqu'à 80%).



Enroulement filamentaire – schéma de principe (CARMA, 2006)

Matières premières :

- Renforts : rovings spécifiques à l'enroulement (éventuellement préimprégnés), roving coupé, mats de fils coupés, tissus uni/bi-directionnels, mats de surface
- Résines : polyester, époxy, vinylester, phénoliques
- Divers : catalyseurs, accélérateurs

Cas d'utilisation :

- Toutes pièces de révolution à produire en série ou nécessitant une résistance élevée.

Ce procédé est adapté à la production de **petites séries de corps creux de révolution** :

- dans l'aéronautique : moteurs de fusée, pales d'hélicoptères, arbres de transmission ;
- dans la construction nautique : mats de bateaux ;
- dans la construction industrielle : tubes, oléoducs, silos ; citernes de transport, réservoirs de stockage
- dans la construction électrique : poteaux de distribution ;
- pour les sports et loisirs : cadres de vélos, cannes à pêche, perche, bouteille de plongée

L'enroulement filamentaire ne représente en France qu'environ 2% des composites transformés contre 5% en Europe ; il représente également environ 5% des composites transformés aux Etats Unis, et devrait de développer avec le marché des poteaux de distribution électrique.



Procédé de l'enroulement filamentaire (CARMA, 2006)

En France, l'utilisation de cette technologie semble limitée à des applications « hautes technologies », tandis que dans d'autres pays d'Europe et aux Etats Unis, ce procédé semble plus largement utilisé pour des applications « grande diffusion ». Le développement de cette technologie devrait être limité par les cadences très faibles.

5. Les Procédés innovants

Les procédés de transformation innovants concernent essentiellement la mise en œuvre des composites thermoplastiques ou des améliorations apportées au procédé RTM.

La technologie d'injection pour grande série (Large Injection Moulding Technology -LIMT) consiste à utiliser des composites thermoplastiques à matrice PA, polypropylène ou polyéthylène chargées de 15% à 40% de fibres de verre courtes.

Cette technologie devrait permettre de réaliser 100.000 pièces par an avec un seul équipement de production.

RocTool a développé deux procédés de transformation permettant de réduire de façon considérable les temps de cycles, de baisser les consommations énergétiques et de supprimer le pré-chauffage des outillages ; ces procédés transforment directement les composants sans chauffage préalable du moule :

par chauffage résistif : un courant électrique circule dans la matrice qui chauffe en quelques secondes permettant d'initier la réaction de polymérisation ; ce procédé est applicable à des matrices conductrices ou chargées de matériaux conducteurs ;

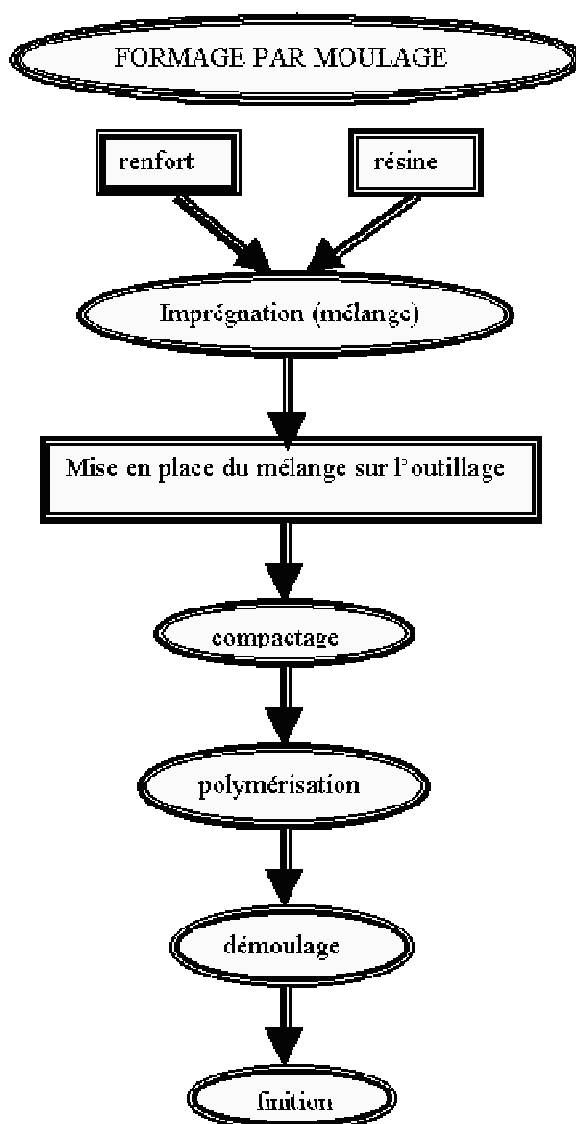
par chauffage inductif : un champ magnétique est créé dans la surface de l'empreinte qui chauffe en quelques secondes (matériaux composites non conducteurs).

Le système développé par **Schappe Techniques** est basé sur l'utilisation de « préformes » : fils, tresses, tissus 2D, tissus multiaxiaux et UD qui combinent fibres de renfort (carbone ou para-aramide) et fibres TP (PA 12, PPS, PEEK). Ces préimprégnés secs, nommés TPFL®, peuvent être mis en œuvre par des procédés rapides (TRE, BIM, Diaphragm Forming), voire ultra rapides (procédé RocTool), pour obtenir des composites hautes performances.

Le procédé par imprégnation a été amélioré par la technologie RIFT (Resin Infusion Processes), qui consiste à remplacer une des faces du moule fermé par un **film flexible** recouvrant le renfort préalablement disposé sur le moule. Cette méthode favorise l'imprégnation et la rend plus homogène. En effet, la dépression créée entre le moule et le film souple permet de **chasser l'air** contenu dans le tissu et d'**aspirer la résine** à injecter sur le renfort.

Un procédé comparable au RTM, mis au point par **Ems Chimie** pour les **PA 12**, utilise le **lauro lactam**, un catalyseur et un fluidifiant afin de limiter, au cours de la polymérisation, l'élévation de la viscosité qui est susceptible de réduire l'imprégnation des renforts.

Au Japon, les sociétés Teijin Ltd et Hiroshima Plastics ont développé un procédé innovant pour la réalisation, en moule ouvert, de composites sandwichs destinés à l'automobile et à la construction; ce procédé est fondé sur la **dilatation thermique des particules thermoplastiques**. Le procédé, dit **EPM**, a été récompensé par la *Japan Society of Polymer Processing* en 2000. Le procédé comporte trois étapes : les constituants du composite sandwich (résine thermodurcissable, fibres, thermoplastiques sous forme de particules) sont placés dans le moule entre deux parois de renfort ; le moule est chauffé ; sous l'action de la chaleur, les particules de thermoplastiques **se dilatent et se répartissent** uniformément avec la résine thermodurcissable et les fibres ; le moule est ouvert et l'ensemble démoulé. Les composites sandwichs réalisés par Teijin sont utilisés pour des **récepteurs mobiles** de signaux satellites et des panneaux de renfort des **constructions en ciment**.



Description schématique du formage par moulage (Bahlouli N.,2009)

6. Références bibliographiques

Bahlaoui N, Cours matériaux composites, <http://www-ipst.u-strasbg.fr/cours/materiaux-composites/tdm.htm>

Berreur L ; Nosperger S ; de Maillard B. L'industrie française des matériaux composites. Etude stratégique réalisée par Nodal consultants pour le compte de la DiGITIP / SIM, mai 2002

CD-ROM Plasturgie, caoutchouc et composite 99 édité par IMPACT - Cabinet conseil en plasturgie)

Glossaire des matériaux composites, Centre d'animation régional en matériaux avancés(CARMA), Région Provence - Alpes Côte d'Azur, octobre 2006

H. Boukehili, Cours sur les matériaux composites. Département de génie mécanique, école polytechnique de Montréal, année de 2005, <http://www.cours.polymtl.ca/>

Salon JEC COMPOSITES SHOW, 4 avril 2007

Annexe 5 : Fiches de lecture de deux études toxicologiques d'intérêt sur les fibres de carbone

Fiche de lecture de l'étude subaigüe de PA. Smith et U. Teichert, 2001

Identification de l'étude	Etude de biopersistance pendant 3 mois par inhalation chez le rat (RCC Suisse, 2001): étude 801314
Type d'étude et protocole	Etude de biopersistance des fibres après exposition subaigüe (5 jours) par inhalation et observation jusqu'à 92 jours après exposition pour certains groupes
Evaluation de la qualité de l'étude	Guideline EU pour la mesure de la biopersistance des fibres (Short terme exposure by inhalation ECB/TM/26, rev.7, 1998) BPL
Espèce / souche étudiée	Rats Wistar
Caractérisation de la substance étudiée	Fibres de carbone de longueur 6,74µm et de diamètre de 0,92µm (moyenne géométrique) Concentration en fibres de longueur > 20µm : 92 fibres /cm ³
Sexe et nombre d'animaux par lot (groupes de doses)	35 rats males exposés à 1 dose (16mg/ m ³)
Groupe témoin	15 témoins exposés à de l'air filtré
Voie d'exposition (et modalités)	Inhalation pendant 5 jours, 6heures/jour, « nose only » Période d'observation pouvant aller jusqu'à 92 jours après exposition
Doses ou concentrations d'exposition	16 mg/m ³ vs air pour groupe témoin
Preuves de l'exposition	Présence des fibres dans les poumons
Examens effectués sur les animaux	Evolution du poids des poumons Détermination, en microscopie électronique à balayage, du nombre de fibres <5µm, 5-20µm, >20µm et >40µm et des particules non fibreuses
Effet(s) observé(s) et organes cibles	Persistance des fibres au différents temps de sacrifice après exposition : 1, 3, 15, 29 et 92 jours
Caractère réversible/ irréversible/ cumulatif/ retardé des effets	/

Paramètres déterminés	Evolution pondérale (poumons) Demi-vie des fibres en rétention selon les classes granulométriques Inflammation ???
Résultats	100 jours pour fibres >20µm de longueur 46 jours pour fibres entre 5 et 20µm de longueur 47 jours pour fibres < 5µm de longueur 60 jours pour les particules non fibreuses
Tests statistiques et modèles utilisés	Modèle monocompartmental pour le calcul de la demi-vie
Informations complémentaires / remarques	Disparition progressive et continue des fibres entre 15 et 20µm de longueur Inflammation identique à une fibre de verre type MMVF-10 avec retour à 10 jours au niveau du contrôle (baseline)

Fiche de lecture de l'étude subchronique de U. Heinrich et b. Bellman, 2003

Identification de l'étude	Subchronic inhalation study in rats. Fraunhofer Institut of Toxicology, 2003, étude n°02G02022
Type d'étude et protocole	Etude d'inhalation chez le rat, 6 heures/jour, 5 jours/semaine, pendant 3 mois, puis observation pendant 3 mois
Evaluation de la qualité de l'étude	Guideline EC ECB/TM 16 (97) rev1
Espèce / souche étudiée	Rat Crl:NU
Caractérisation de la substance étudiée	Fibres de carbone ; longueur : $10,5 \pm 2,5$, diamètre : $0,92 \pm 1,77$ (moyenne géométrique $\pm$ écart type), mesure en microscopie électronique à balayage)
Sexe et nombre d'animaux par lot	3 groupes de 32 rats males exposés
Groupe témoin	1 groupe témoin de 32 rats (dose 0) et 10 rats pour un groupe « surveillance des maladies »
Prétraitement ou pré-exposition des animaux si applicable	Période d'acclimatation de 4 semaines
Voie d'exposition (et modalités)	Inhalation, « nose only »
Doses ou concentrations d'exposition	2,1 - 6,7 – 20,6 mg/m ³ , soit 15, 50 et 150 fibres/ml > 20 µm de long)
Preuves de l'exposition	Charge pulmonaire, comptage des fibres et particules
Examens effectués sur les animaux	Poids corporel ; poids des poumons ; lavage bronchoalvéolaire (LBA) (comptage cellulaire et paramètres biochimiques) ; charge pulmonaire en particules et examen histopathologique des poumons ; prolifération cellulaire (marquage BrdUrd)
Effet(s) observé(s)	↑ dose-dépendante du poids des poumons ↑ dose dépendante des protéines et enzymes du LBA ↑ % de polynucléaires et lymphocytes ; ↓ % de macrophages dans le LBA Physiopathologique : hyperplasie broncho alvéolaire, microgranulomes, fibroses interstitielles : augmentation dose-dépendante des anomalies et à tous les temps ↑ de l'indice de prolifération des cellules épithéliales et des cellules du parenchyme pulmonaire et des cellules pleurales.

Caractère réversible/ irréversible/ cumulatif/ retardé des effets	Période d'observation de 3 mois après exposition chronique : les augmentations observées (marqueurs d'inflammation, prolifération cellulaire reste constante sur la période d'observation <u>Biopersistance des fibres</u> : Fibres >20µm : demi-vie infinie pour dose max, de 600 j pour dose intermédiaire et 250 pour dose faible Fibres OMS : 200 jours dose sup et 100 jours pour autres doses
Conclusions de l'étude	Pas d'effets biologiques observés en dehors des poumons. Les effets mesurés sont une inflammation, un potentiel prolifératif et des lésions histopathologiques
Tests statistiques et modèles utilisés	Anova et Dunnett's test, Fisher's test
Informations complémentaires/ remarques	Comparaison à des études effectuées sur d'autres type de fibres dans les mêmes conditions (E glass, MMVF21 et CMS) : effets des fibres de carbone plus marqués pour le marqueur prolifération bronchoalvéolaire (hyperplasie broncho alvéolaire plus marquée que pour E glass) Discussion sur les effets pathogènes d'une surcharge pulmonaire (quelque soit l'origine de la surcharge)

Annexe 6 : Résumé des études expérimentales réalisées avec des échantillons contenant des fibres de carbone

PMID	Référence	Méthode	Résultats	Discussion
318519	(Holt P.F., Horne M., 1978)	Inhalation, cochon d'inde. Quinze animaux au total. FC PAN « RAE type 2 ». Aérosol : fibres non respirables (10µm x 100µm) ; fibres noires (≈ 1-2,5 µm x 15 µm ; 2,9 fibres/ml ; 0,8% pondéral) ; fibres transparentes (≈ 1,5 µm x 30 µm) : 1,6 fibres/ml (0,4% pondéral) et particules non fibreuses. Exposition de 7 à 104 heures ; délai post exposition jusqu'à 144 jours	Etude morphologique : Phagocytose des particules non fibreuses. Mesure des fibres intra pulmonaires : coupes de poumon (F/cm ²) Présence de fibres > 10µm L à 144 jours post-exposition. Fibres > 5/6 µm L extra cellulaires. Fibres transparentes non trouvées dans le poumon ; sauf dans quelques coupes, entourées d'une gaine ferrugineuse. Faible épaissement de la paroi alvéolaire pour les délais les plus longs.	Aérosol contenant peu de fibres (pondéral) ; en majorité des particules non fibreuses et des fibres autres que carbone, que l'auteur associe à du verre (production sur le même lieu). Evaluation peu précise, semi-quantitative, de la concentration en fibres (F/cm ²) Étude effectuée à de faibles doses de fibres, et pendant une courte durée (maximum 104h), et sur un petit nombre d'animaux. Cette étude suggère cependant un dépôt des fibres de carbone dans le poumon de cochon d'inde, détecté précocement et jusqu'à 4 mois après le début de l'exposition (limite de l'étude).
3712116	(Owen P.E., 1986)	Inhalation, rats SD. 20/groupe FC base PAN L: 20-60 µm - Ø moyen : 7 µm Exposition 6h/j, 5j/sem, jusqu'à 16 sem – 20 mg/m ³ Sacrifices périodiques pendant	Etude de la fonction pulmonaire : diminution des fonctions respiratoires, non significative. Etude morphologique : Les auteurs notent une coloration noire de la queue qui persistait jusqu'à 12 sem après la fin de l'exposition. Histologie : FC dans le stratum	Présence de carbone dans la queue suggérant une distribution systémique des particules de carbone (voire une migration trans-cutanée). Le diamètre moyen des fibres est élevé.

PMID	Référence	Méthode	Résultats	Discussion
		l'exposition. Délai post-exposition jusqu'à 32 sem.	corneum Augmentation du nombre de macrophages contenant des FC. Pas de fibrose	
9685051	(Waritz R.S., 1998)	Inhalation, rats SD. 20/groupe FC copolymère PAN à surface activée (composition et préparation confidentielles) L : 17,52 µm ; 23% < 10 µm - Ø apparent : 3,6 µm. Présence de particules non fibreuses < 1 µm Exposition 6h/j, 5j/sem, jusqu'à 16 sem – FC : 20 mg/m ³ – 25,3±3,4x10 ⁶ F/m ³ Délai post-exposition jusqu'à 80 sem.	Etude de la fonction pulmonaire : compliance dynamique diminuée/contrôles. Présence de FC (et/ou particules NF) dans la cavité nasale qui diminue au cours du temps post-exposition. Pas de présence de fibres détectée dans les autres tissus. Quelques fibres dans les voies aériennes inférieures. Les macrophages alvéolaires contiennent des particules NF mais pas de FC ; ces particules NF sont aussi épurées par système muco-ciliaire et lymphatique Pas d'inflammation ni de fibrose	Les résultats montrent une rétention des FC dans la cavité nasale. La présence de particules non fibreuses dans les ganglions lymphatiques est la conséquence d'un mécanisme d'épuration. Les particules NF sont aussi déposées dans les poumons.
2914567	(Luchtel D.L., 1989)	Intratrachéal, rats SPF. Cinq par groupe. 6 échantillons composites, tous imprégnés d'une matrice : (1) graphite, (2) fibres de verre, (3) graphite-PAN/kevlar, (4) graphite-PAN (2 échantillons), (5) graphitPitch, (6) graphite-PAN. Ø moyen : 2,7 µm, 74% < 3,0 µm Contrôles : Al ₂ O ₃ et Q ₃ Injection de 5mg/rat. Délai post-injection = 1 mois	Etude morphologique* : 4 échantillons atteignent un score de 2, dont 2 au delà (graphite-PAN et fibre de verre (échantillons 2 et 4), moyennes respectives = 2,7 et 2,5) - Effet < Q ₃ (moyenne = 3,7) et > Al ₂ O ₃ (moyenne = 1,1). <fibres de verre = 2,5. * Score de 0 à 4 : (0) absence de pathologie (inflammation, fibrose) ; (1) ↑ nombre de macrophages, petites zones de fibrose interstitielle faible ; (2) inflammation, nodules fibrotiques discrets ; (3) changements plus marqués, nécrose épithéliale et	Résultats qui portent sur les effets de composites. La caractérisation des échantillons est décrite par (Boatman E.S., 1988). Les auteurs indiquent que tous les échantillons sont constitués de particules respirables. Le mode du diamètre aérodynamique (en nombre) est autour de 1 µm, et la moyenne géométrique entre 1,1 et 2,6 µm. L'analyse morphologique (MO, MEB, MET) montre très peu de particules fibreuses (c.a.d. rapport d'élongation ≥ 3). L'analyse chimique et thermique caractérise des particules stables, cependant susceptibles de libérer des composés chimiques (phtalates, phénols, alcanes, alcènes...). Les résultats montrent des effets fibrosants, pour un échantillon de graphite-PAN, et des effets discrets pour les autres, après un délai post-exposition court (1

PMID	Référence	Méthode	Résultats	Discussion
			bronchique ; (4) fibrose diffuse, nodules fibrotiques	mois). Compte tenu des données de l'analyse des échantillons, les effets ne peuvent être attribués aux seules particules fibreuses.
2753009	(Martin T.R., 1989)	Intratrachéal, rats SPF. 6 échantillons composites, tous imprégnés d'une matrice résine époxy (sauf graphite-p: PEEK) : (1) graphite-p, (2) fibre de verre (2 échantillons), (3) graphite-PAN/kevlar, (4) graphite-PAN (2 échantillons), (5) graphite-pitch (2 échantillons), (6) graphite-PAN. 74% diamètre aérodynamique < 3 µm. pas de précision sur la forme. Contrôles : NaCl, Q₃ et Al₂O₃ Injection de 5 mg/rat. Délai post-injection = 1 mois Cytoxotoxicité macrophages lapin (bleu trypan, chrome)	<i>In vivo</i> = particules provoquent ↑ du nombre total de cellules dans le LBA, et ↑ du % de polynucléaires neutrophiles (absents dans traitement NaCl) et présence de lymphocytes. Les échantillons 4 et 5 sont les plus actifs mais moins que Q₃. <i>In vivo</i> = Particules présentes dans les macrophages à tout traitement. <i>In vitro</i> : Cytotoxicité plus faible que le quartz ; voisine de Al₂O₃ (6 & 2), intermédiaire (1 & 3) plus toxiques (4 & 5). Particules phagocytées ; différences d'activité non explicables par une différence d'internalisation.	Résultats qui portent sur les effets de composites identiques à ceux utilisés par Luchtel et al (1989). Une phagocytose par les macrophages alvéolaires est observée, pour tous les échantillons, <i>in vivo</i> et <i>in vitro</i>. Une réaction inflammatoire est observée <i>in vivo</i>, après un délai post-exposition court (1 mois). Différence d'activité entre les échantillons. Deux échantillons : graphite-PAN et graphite-pitch sont plus actifs. L'activité des fibres n'est pas dépendante du taux de cellules internalisant des particules. Il n'y a pas de relation entre la pathologie (Luchtel et al. 89) et les effets observés ici
	(Zhang Z., 2001)	Intratrachéal, rats Wistar. Six par groupe. 1 échantillon de composite et un échantillon de FC (base PAN). Composite : poussière 93% < 5 µm Ø. FC : Ø : 6-8 µm, L : 36,5 µm (médiane) 97% ≤ 200 µm L. Contrôles : TiO₂, SAFFIL (fibres de verre), chrysotile et Q₃ Injection de 50 mg/rat (chrysotile : 12,5 mg). Délai post-injection = 1 mois.	Pas de modification morphologique des macrophages, sauf avec quartz et avec chrysotile (effet moindre). Constata que des fibres sont phagocytées par deux ou plusieurs macrophages avec FC ou SAFFIL. Pas d'augmentation du nombre total de cellules dans le LBA, sauf avec quartz et chrysotile ; de même, ↑ du % de polynucléaires neutrophiles seulement avec ces échantillons.	Suggère la formation de cellules multinucléées par les macrophages alvéolaires avec FC ou SAFFIL.

PMID	Référence	Méthode	Résultats	Discussion
		Etude du LBA.		
7023556	(Neugebauer R., 1981)	Injection 50 mg dans le canal médullaire de lapin (fémur) – 8 animaux par groupe FC : $\varnothing = 7\mu\text{m}$, L = 20-100$\mu\text{m}$ Délai post traitement : 2 et 12 sem.	Histologie : os, poumon, foie, rate et rein Canal médullaire : fibrose légère et réaction à corps étrangers autour des fibres Fibres détectées dans le parenchyme des organes étudiés ; dans le poumon avec une concentration accrue au niveau de la plèvre. Phagocytose par les macrophages	Etude effectuée pour des recherches sur l'utilisation de FC dans le cadre de prothèses. Il s'agit de fibres non respirables. A retenir que des particules peuvent migrer vers les autres organes, et monter une concentration près de la plèvre.

Légende :

FC : Fibre de carbone

PAN : polyacrylonitrile

NF : non fibreux

L : longueur

Sem. : semaine

Annexe 7 : Description de tableaux de maladies professionnelles

Plusieurs familles de substances citées dans l'étude sont susceptibles d'être concernées par des tableaux de maladies professionnelles, décrits ci-après :

Type de composé concerné	Numéro de tableau de maladies professionnelles	Désignation des maladies
Résines époxydiques	Tableau n°51 : Maladies professionnelles provoquées par les résines époxydiques et leurs constituants Certains constituants des résines époxydiques, utilisés comme durcisseurs ou adjuvants, peuvent induire des maladies respiratoires allergiques professionnelles indemnissables. Il s'agit en particulier : - des amines aromatiques : rhinite et asthme (tableau 15 bis) ; - des amines aliphatiques : rhinite et asthme (tableau 49 bis) ; - des anhydrides d'acides volatils : rhinite et asthme (tableau 66), pneumopathie d'hypersensibilité (tableau 66 bis) ; - de l'azodicarbonamide : rhinite et asthme (tableau 66).	Lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané <i>Liste limitative de travaux susceptibles de provoquer ces maladies :</i> Préparation des résines époxydiques. Emploi des résines époxydiques : - fabrication des stratifiés ; - fabrication et utilisation de colles, vernis, peintures à base de résines époxydiques.
Amines aromatiques	Tableau n°15 bis : Affections de mécanisme allergique provoquées par les amines aromatiques, leurs sels, leurs dérivés notamment hydroxylés, halogénés, nitrés, nitrosés, sulfonés et les produits qui en contiennent à l'état libre	Dermite irritative Lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané Rhinite récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmée par test Asthme objectivé par explorations fonctionnelles respiratoires récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmé par test
Amines aliphatiques	Tableau n°49bis : Affections respiratoires provoquées par les amines aliphatiques, les éthanolamines ou l'isophoronediamine	Rhinite récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmée par test Asthme objectivé par explorations fonctionnelles respiratoires récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmé par test
Anhydrides d'acides volatils	Tableau n°66 : Rhinite et asthmes professionnels 19 - Travaux exposant à l'inhalation d'anhydrides d'acides volatils, notamment	Rhinite récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmée par test Asthme objectivé par explorations fonctionnelles respiratoires récidivant en

Type de composé concerné	Numéro de tableau de maladies professionnelles	Désignation des maladies
	anhydrides maléique, phtalique(s), trimellitique(s), tétrachlorophthalique(s), hexahydrophthalique(s), himique(s).	cas de nouvelle exposition au risque ou confirmé par test Insuffisance respiratoire chronique obstructive secondaire à la maladie asthmatique.
Anhydrides d'acides volatils	Tableau n°66 bis : Pneumopathies d'hypersensibilité Travaux exposant à l'inhalation des polluants chimiques suivants lors de leur fabrication et mise en oeuvre : - anhydrides d'acides volatils suivants : anhydrides phtaliques, triméllitiques, tétrachlorophthaliques (tétrachlorohydrophthaliques), hexahydrophthaliques himiques.	Bronchoalvéolite aiguë ou subaiguë avec syndrome respiratoire (dyspnée, toux, expectoration) et/ou signes généraux (fièvre, amaigrissement) confirmés par l'exploration fonctionnelle respiratoire et la présence d'anticorps précipitants dans le sérum contre l'agent pathogène responsable ou à défaut résultats de lavage broncho-alvéolaire (lymphocytose) Fibrose pulmonaire avec signes radiologiques et troubles respiratoires confirmés par l'exploration fonctionnelle respiratoire et la présence d'anticorps précipitants dans le sérum contre l'agent pathogène responsable ou à défaut résultats de lavage broncho-alvéolaire (lymphocytose) et sa complication : insuffisance ventriculaire droite

Les familles des amines aromatiques et aliphatiques sont concernées par d'autres tableaux de maladies professionnelles, décrits ci-après :

Type de composé concerné	Numéro de tableau de maladies professionnelles	Désignation des maladies
Amines aromatiques	Tableau n°15 : Affections provoquées par les amines aromatiques, leurs sels et leurs dérivés notamment hydroxylés, halogénés, nitrés, nitrosés et sulfonés	Troubles neurologiques à type de somnolence, narcose, coma. Cyanose, subictère. Hémoglobinurie lorsque ces maladies comportent une hémolyse et une méthémoglobinémie (en dehors des cas considérés comme accidents du travail). Dermites irritatives.
Amines aromatiques	Tableau n°15 ter : Lésions prolifératives de la vessie provoquées par les amines aromatiques et leurs sels et la N.nitrosodibutylamine et ses sels	Lésions primitives de l'épithélium vésical confirmées par examen histopathologique ou cytopathologique : - lésions malignes ; - tumeurs bénignes
Amines aliphatiques	Tableau n°49 : Affections cutanées provoquées par les amines aliphatiques, alicycliques ou les éthanolamines	Dermites eczématiformes confirmées par des tests épicutanés ou par la récurrence à une nouvelle exposition

Annexe 8 : Analyse descriptive de la littérature sur les données cliniques et épidémiologiques

1 Méthode

La recherche bibliographique a été effectuée en deux temps, en juillet puis en novembre 2009, avec la consultation des bases BDSP, Clinical Evidence, Cochrane Library, Current Contents (période 1997 à juillet 2009), Embase, EM-consult (domaine médecine), Inist (Lara, Sigle (domaine sciences médicales et biologiques) et Thesa), PubMed, Sudoc, ainsi que les sites suivants : Encyclopédie Médico-Chirurgicale, HAS, HSE, Inchem, INRS, IRSST et Niosh.

Après quelques essais dans PubMed, un seul mot clé a été utilisé. Il s'agit de « carbon fibre » (ou « fibre de carbone » pour les bases francophones). Les résumés des articles ainsi triés, parus entre 1970 et 2009 (juillet ou novembre), ont été examinés.

Cette bibliographie a été complétée par la consultation des références citées dans les articles sélectionnés.

Tous les documents se rapportant à cette thématique ont été analysés sans distinction (articles scientifiques originaux, congrès, mémoires, publications électroniques, rapports...). C'était possible et utile du fait du petit nombre d'études disponibles sur ce sujet, recherchant spécifiquement des liens entre les fibres ou composites de carbone et la santé des travailleurs. Cette question est plus souvent abordée dans des approches générales traitant de l'ensemble des matériaux composites ou des fibres minérales ou organiques.

Les 27 documents retenus se répartissent de la manière suivante : 4 articles épidémiologiques (ou séries de cas cliniques) ((Jones H.D., 1982) ; (Bruze M., 1996), (Hackett J.P.,1999) ; (Martin D., en cours)), 7 cas cliniques ou autres articles originaux ((Mathias C.G.T.,1987) ; (Formisano J.,1989); (Doyle J.,1989) ; (Eedy D.J.,1996); (Kanerva L., 2000); (Minciullo P.L., 2004); (Acciai M.C., 2006)), 7 revues de synthèse ((Franco G., Candura F.,1985) ; (Petit Moussally S., 2002) ; (Vigan M.,2005) ; (Bourcier D.,2006) ; (Maxim L.D., 2006) ; (Géraut C., Tripodi D.,2006) ; (Eniafe-Eveillard M.B., 2009)), 2 rapports d'expertise ((1993) ; (2001)), une communication de congrès (Font D.,1992), un mémoire (Forthoffer R.2002), 3 rapports scientifiques ou techniques ((Sylvain D.C.,1996) ; (Kasting C., 2000) ; (Troitskaya N.A., 2002)), 2 autres ((JT,1999) ; (Guidez B., Klerlein M.,2003)).

Certaines études publiées dans des langues étrangères autres que l'anglais ou qui n'ont pas pu être disponibles pour cette analyse, n'ont pas pu être directement examinées. Elles sont citées ainsi que d'autres, quand les auteurs en font état, et qu'elles semblent apporter une information originale. Il s'agit des publications suivantes : (Valic F., Zuskin E.,1977), (ICF Inc.,1986), (Troitskaia N.A.,1988), (Bourcier D.R.,1989), (Brochard P., 1995), (Jolanki R., 1996), (Minamoto K., 2002), (American Thoracic Society documents, 2004).

Les autres publications en russe, citées exclusivement par (Troitskaya N.A., 2002), sont : Troitskaya et Kuzminykh (1983), (Fediakina R.P.,1984; Fediakina R.P., 1984), (Troitskaia N.A., 1984), (Lok S.M., 1987), (Dymova E.G., 1988), (Troitskaia N.A.,1988), Vasilyeva (1992), Vasilyeva (1993), (Gladkova E.V., 1988).

Certains articles sans rapport direct avec la problématique de l'évaluation des effets sanitaires des composites à base de fibres de carbone ont été cités car ils apportaient des éléments intéressants pour la discussion de certains effets évoqués. Il s'agit notamment des publications suivantes : (Bodenes A., 2002) ; (Ameille J., 2006).

Les résultats de cette analyse, présentés ci-après, ne prennent en compte que les données cliniques, épidémiologiques ou de prévention médicale décrites dans ces publications, les autres

aspects (évaluation de l'exposition, prévention technique...) étant traités dans d'autres parties du rapport.

Parmi les documents analysés, seuls 11 sont des articles originaux, dont 7 cas cliniques et un soumis à publication. Les conclusions des différentes synthèses portant sur les effets respiratoires résultent principalement des études de (Jones H.D., 1982) et de (Troitskaia N.A., 1988) et celles sur les effets cutanés du cas clinique de (Eedy D.J., 1996).

2 Description des études

2.1 Affections respiratoires

2.1.1 Etudes épidémiologiques

La première étude épidémiologique a été publiée par (Jones H.D., 1982). Cette enquête transversale de morbidité est menée dans une entreprise de production de fibre de carbone employant 110 salariés, qui a débuté son activité en 1972. Le procédé de fabrication de la fibre correspond à l'utilisation de polyacrylonitrile (PAN) en tant que précurseur, avec le plus souvent, un traitement de surface à base de résine époxydique. Un bilan médical a été réalisé chez 88 salariés (moyenne d'âge 38,4 ans [20-60 ans]), dont 31 (soit plus du tiers) avaient 5 ans d'ancienneté ou plus, et 51 se déclarant fumeurs (soit près des deux tiers). Ils se répartissent dans 4 services : la production (42), le bobinage (11 femmes), l'ingénierie (14), et le laboratoire dont les locaux sont à l'écart des autres secteurs de l'usine, avec 21 personnes. Ce bilan comprenait un questionnaire validé explorant les symptômes respiratoires, une radiographie thoracique et une spirométrie avec une mesure de la capacité vitale forcée (CVF) et du volume expiré maximal en 1 seconde (VEMS), et un calcul du coefficient de Tiffeneau (VEMS/CVF). Les auteurs justifient ce travail par le caractère nouveau de la technologie (20 ans). De ce fait, il n'était pas possible d'écarter le risque d'une pathologie respiratoire chronique provoquée par l'inhalation des poussières de carbone. Huit sujets (principalement chez les opérateurs 7/8), dont quatre ayant 10 ans d'ancienneté ou plus, présentent des anomalies diverses sur leurs imageries (atélectasie, emphysème, lésion calcifiée...), qui sont, pour les auteurs, difficilement attribuables à l'exposition, alors que les niveaux d'exposition les plus élevés ont été observés au niveau du laboratoire du fait des opérations d'usinage (moyenne des poussières totales = $0,39 \pm 0,31$ mg/m³ ; moyenne des poussières respirables = $0,16 \pm 0,09$ mg/m³). Un abaissement du coefficient de Tiffeneau (<75%) est observé chez 11 sujets (dont 9 fumeurs), sans autre précision concernant leurs postes de travail. Il n'existe pas d'effet significatif du tabagisme sur la relation entre CVF et ancienneté d'embauche, et un effet du tabac sur le coefficient de Tiffeneau serait retrouvé chez les sujets ayant moins de 5 ans d'ancienneté, à la limite de la significativité (10%-20%). Ils concluent que « Holt et Horne (1978) ont prédit de leurs expérimentations que la production de fibres de carbones ne conduirait probablement pas à une augmentation importante de poussières fibreuses respirables et ça a été nos observations. L'absence, jusqu'à présent, d'altération pulmonaire dans notre population n'est, par conséquent, pas inattendu mais notre intention est de maintenir une surveillance de ce groupe indéfiniment, notamment parce que les examens radiographique et spirométrique que nous avons utilisés sont d'une sensibilité limitée, mais aussi du fait de la mise en évidence d'un petit effet sur le coefficient de Tiffeneau dans notre groupe de fumeur. Nous n'avons pas mis en évidence d'effets néfastes des fibres de carbone sur les poumons de ces travaux dans notre unité de production ». Les auteurs n'indiquent pas si un examen clinique a été pratiqué. L'article ne permet pas de savoir si les anomalies radiographiques et fonctionnelles ont été observées chez les mêmes personnes. Il ne donne pas non plus d'indication sur les expositions passées des salariés, l'existence de co-expositions ou la mobilité des personnes dans l'entreprise. Les photographies présentées semblent montrer l'absence de port d'équipement de protection individuel (EPI). Les résultats de cette étude, bien qu'incomplets ou présentant quelques incohérences, ne sont pas surprenants compte tenu de la courte durée et du faible niveau d'exposition des personnes examinées. De plus, leur âge, en moyenne jeune, n'est en rapport ni avec l'ancienneté d'exposition requise ni la latence des effets suspectés.

L'article de (Martin D., en cours) est un manuscrit. Il est délicat d'en présenter les résultats et d'en faire une analyse critique avant sa publication, d'autant plus qu'il suit un processus de relecture et que des remaniements du texte sont prévisibles. Il s'agit de l'étude épidémiologique la plus importante à ce jour disponible (hormis les travaux russes). De ce fait, nous nous limiterons à un résumé succinct sans commentaire. Ce travail est présenté comme une étude toxicologique appuyée sur une étude de type transversal exposé/non exposé, avec un recueil de données réalisé sur un an chez 507 sujets (95% d'homme, moyenne d'âge $42,1 \pm 9,5$ ans) d'un groupe industriel fabricant des pièces en composites carbone/carbone. Les effets sur la santé ont été évalués par un questionnaire validé, un examen clinique, une mesure de la courbe débit volume des explorations fonctionnelles respiratoires (EFR), et une radiographie pulmonaire standard. L'évaluation des expositions est réalisée par trois approches différentes (métrologique, « expert » et « autoévaluation du sujet »). L'analyse statistique prend en compte les facteurs de confusion habituels, notamment le tabagisme ainsi que l'exposition professionnelle à d'autres aérocontaminants. Un excès significatif de symptômes évoquant une hyperréactivité des muqueuses respiratoires, des épaississements pleuraux, des troubles ventilatoires obstructifs (TVO) et des maladies des petites voies aériennes, est retrouvé chez les sujets exposés, par rapport aux non exposés. Il disparaît lors de la prise en compte des variables de confusion. Les auteurs discutent les limitations méthodologiques rencontrées et encouragent la réalisation d'un suivi longitudinal de cette population.

2.1.2 Autres articles originaux

Les matériaux en composites de carbone ou de graphite sont très largement utilisés dans la fabrication d'avions de combat, dont le AV-8B Harrier II qui s'est crashé en 1988. Une évaluation du risque potentiel d'exposition du fait de la dégradation des matériaux composites en fibres de carbone suite à l'incinération d'une part, et à la re-suspension de ces poussières et fibres dans l'atmosphère lors des opérations de nettoyage d'autre part, a été réalisée et publiée par (Formisano J.,1989). L'auteur fait une description détaillée du site de crash, des conditions de travail, des mesures d'hygiène préalablement mises en place, et des prélèvements atmosphériques effectués. Les personnels auraient été conscients du risque et avaient à disposition des combinaisons à manches longues ainsi que d'autres équipements de protection individuels, notamment des gants en cuir, des lunettes, et des masques respiratoires à cartouche. Ils étaient encouragés à les porter, notamment lors des opérations d'enlèvement des débris et de nettoyage du site, et ce malgré la température et l'hygrométrie élevées. Les opérations se sont déroulées sur quatre jours. Un bilan médical a été réalisé chez toutes les personnes impliquées activement dans ces opérations, suivant les directives du commandement médical de la marine. Aucun cas d'asthme, de difficulté respiratoire ou de tout autre problème respiratoire n'a été signalé chez ces personnels dont trois étaient fumeurs et deux autres étaient intervenus sur un autre site de crash d'un Harrier. Ces observations écarteraient la possibilité d'un effet respiratoire aigu de l'exposition dans les conditions décrites. Cependant, l'auteur ne précise pas le contenu de cet examen médical pratiqué par un spécialiste en médecine du travail, ni à quelle distance de la fin des opérations il a été réalisé. Il n'indique pas non plus le nombre total de personnes impliquées (six d'après le résumé de l'article), leurs antécédents, ni l'existence d'autres co-expositions. La mise en place d'une surveillance médicale des effets à moyen ou plus long terme n'est pas évoquée.

(Doyle J.,1989) réalise une revue des risques sanitaires encourus par des travailleurs intervenant sur la réparation de matériaux composites dans le plus grand dépôt d'aviation de la marine, celui de North Island, sur les six existants aux Etats-Unis. Trente pour cent de l'activité de ce site concerne les F/A-18 dont près de 10% du poids est en stratifié graphite/époxy. Le plus souvent, la partie endommagée est découpée et poncée pour être retirée et remplacée. Une poussière noire est produite lors des opérations de meulage. La pièce de rechange est découpée dans les rouleaux de fibres de graphite préimprégnés de résine époxydique. En général, l'activité de ponçage représente moins de trois heures de travail par mois pour chaque salarié parmi les dix. Il

aurait porté un appareil de protection respiratoire. L'auteur considère cependant que l'exposition aux poussières de graphite constitue également une préoccupation sanitaire, malgré l'absence de données épidémiologiques suffisantes. Connaissant les délais de latence, de 20 à 40 ans, bien établis entre l'exposition asbestosique et le développement d'un syndrome restrictif, d'un cancer bronchique ou d'un mésothéliome pleural, (Doyle J.,1989) considère qu'il est impossible de conclure à l'absence d'un risque pour l'appareil respiratoire du fait de l'exposition aux fibres de carbone compte tenu de la nouveauté de ces matériaux, utilisés depuis huit ans sur ce site. Il faut remarquer que l'auteur emploie indifféremment les termes fibres de carbone ou fibres de graphite, pour désigner le même matériau. Il note également qu'il existe un autre syndrome respiratoire qui pourrait concerner ce site de réparation aéronautique de la marine, bien qu'il ne décrive lui-même aucun cas. Il s'agirait du syndrome d'irritation aiguë des bronches ou RADS (reactive airway dysfunction symptom). Cette pathologie bronchique obstructive non allergique fait habituellement suite à des expositions accidentelles à de fortes concentrations de substances chimiques irritantes. Elle peut persister plusieurs mois. Dans ce cas précis, il s'agirait des réactions exothermiques des résines, rares (environ une fois par an), mais avec peu de dégagement de « fumées » du fait de la faible quantité de résine non cuite utilisée. Pour l'auteur, ce risque existe bien que faible. Dans cette étude, l'auteur réalise une analyse globale des risques spécifiques liés à la mise en œuvre des composites, notamment de fibres de carbone, sur ce site, en vue de proposer une stratégie de surveillance médicale. A ce stade, il ne semble pas avoir observé lui-même des cas avérés des pathologies potentielles énumérées.

2.1.3 Revues de synthèse

Pour (Franco G., Candura F.,1985), la connaissance a priori de la composition chimique des produits utilisés permet d'apprécier, au moins partiellement, les risques potentiels pour la santé des travailleurs exposés. Pour cela, les auteurs ont réalisé une revue des différentes phases de fabrication des matériaux composites, et ont constitué un cadre synthétique des risques professionnels individuels liés à la production et à l'emploi des matériaux composites et des adhésifs époxydiques. Seuls les risques chimiques sont répertoriés. Les auteurs soulignent cependant que certaines réactions intermédiaires peuvent être à l'origine de la production de substances chimiques non répertoriées. Pour ce qui concerne les fibres de carbone, ils rapportent que les fibres de la famille des polyacrylonitriles (PAN) sont tenues responsables de la diminution du VEMS en citant Vico et Zuskin (1977), mais qu'il n'a pas été mis en évidence d'effet de sensibilisation, ni de potentiel oncogène ou mutagène. Après un rappel des mécanismes de formation et du métabolisme des résines époxydiques, les auteurs font le point sur leur action irritante et sensibilisante. Ils précisent que ses capacités potentielles sont liées à leur degré de volatilité, de solubilité et finalement à leur viscosité. L'intensité des réactions est très variable selon les produits (les structures les plus simples étant les moins toxiques). Au niveau pulmonaire, et selon la volatilité du produit, on peut observer des atteintes allant jusqu'à la pneumonie et l'œdème pulmonaire. L'exposition répétée peut entraîner une sensibilisation, notamment respiratoire. Les auteurs rappellent également les effets chroniques connus du phénol, notamment des altérations respiratoires (laryngite, bronchite). Dans cette revue générale, il n'est pas possible de repérer précisément parmi ces substances chimiques présentant un risque respiratoire, celles qui sont spécifiquement utilisées dans la fabrication des composites à base de renfort en fibres de carbone. Les risques potentiels évoqués sont ceux déjà connus de ces produits et ne présentent pas de données originales observées dans ce secteur industriel. Il s'agit cependant de la première évaluation de ce type.

(Petit Moussally S., 2002) ont réalisé une revue de la littérature pour évaluer les risques sanitaires des fibres de carbone et de graphite, qui repose sur des documents déjà traités dans notre rapport. Ils citent (Brochard P., 1995) qui font état de l'existence de plusieurs études rapportant des irritations de l'appareil respiratoire supérieur chez des salariés des usines de production de fibres de carbone. Mais le lien de causalité semble difficile à établir du fait des autres co-expositions. Ils ont complété cette analyse par la visite de deux entreprises : une de fabrication de

produits à base de fibres de carbone (fibres de PAN déjà pré-oxydé) et l'autre de fabrication de pièces de revêtement extérieur pour l'aérospatiale et l'aviation civile. La surveillance médicale réalisée n'a retrouvé aucune anomalie sur les radiographies thoraciques annuelles ou les explorations fonctionnelles respiratoires. Les auteurs notent que certains salariés de la première entreprise sont employés depuis presque 15 ans. Là aussi, ces observations ne sont pas surprenantes compte tenu de l'ancienneté de l'exposition et de la latence des effets suspectés.

Bien que plus récente, la revue sur les risques sanitaires des fibres de carbone, réalisée par (Maxim L.D., 2006), n'apporte pas d'éléments nouveaux aux évaluations précédentes.

La dernière revue de synthèse est réalisée par (Eniafe-Eveillard M.B., 2009) et porte sur l'ensemble des matériaux composites, comme c'est souvent le cas. Les auteurs présentent une analyse de la toxicité par composant ainsi que par appareil, tous types de composites. Pour ce qui concerne la pneumotoxicité, les particules potentiellement inhalables des matériaux composites sont de deux sortes : les fibres d'une part, les poussières et produits volatils d'autre part. On retrouve les principales pathologies déjà évoquées, en fonction des agents potentiels en cause dont certains n'interviennent pas dans les composites de carbone. A partir de cette analyse des risques, les auteurs font référence à d'autres pathologies respiratoires possibles qui n'ont pas été évoquées jusqu'à présent, comme les asthmes à mécanisme allergénique provoqués, entre autres, par les monomères époxydiques, le formaldéhyde des résines phénoliques... ainsi que les pneumopathies d'hypersensibilité (rares) ou les alvéolites qui sont dues aux anhydrides acides ou aux monomères époxydiques.

2.1.3.1 Rapports d'expertise

L'organisation mondiale de la santé (OMS) a effectué une expertise collective pour évaluer les expositions professionnelles et environnementales à une sélection de fibres synthétiques organiques, dont les fibres de carbone et de graphite (IPCS INCHEM, 1993). C'est la première évaluation qui ne réalise pas une approche globale des risques liés aux fibres synthétiques toutes confondues, mais qui prend en compte les particularités de chacune de ces fibres séparément. A noter cependant que cette analyse porte principalement sur l'étude des effets fibres ou poussières inhalables et des risques potentiels sur l'appareil respiratoire. Les auteurs observent que dans la littérature, les termes fibres de carbone ou fibres de graphite sont souvent utilisés de façon interchangeable. Ils signalent que les données disponibles permettent de constater que la décomposition pyrolytique de fibres de carbone produit principalement des hydrocarbures aromatiques, du dioxyde et du monoxyde de carbone ainsi que des cyanures, d'après (ICF Inc., 1986). Les poussières sont libérées lors des opérations de production, de bobinage, de coupe, de tissage, de découpage, ainsi qu'au cours de l'usinage, de la fabrication et de la manipulation des composites. Les auteurs passent en revue les niveaux d'exposition ainsi que les études toxicologiques. Pour ce qui concerne les études cliniques et épidémiologiques, ils soulignent le nombre extrêmement faible d'études publiées. Il s'agit le plus souvent de cas cliniques et de quelques études transversales de morbidité à faible effectif, sans groupe témoin et une méthodologie insuffisante. L'absence d'effet observé dans ces travaux serait plutôt le résultat de leur faible puissance ainsi que des faibles niveaux et des durées courtes d'exposition. Quant aux études rapportant des effets, il est possible qu'il s'agisse de niveaux d'exposition plus élevés, cependant, ces publications sont insuffisamment documentées pour conclure à une relation causale car elle pourrait être en partie provoquée par d'autres co-expositions professionnelles. La publication de (Jones H.D., 1982) est présentée avec une analyse proche de celle développée dans notre rapport. Ils exposent également l'étude de (Troitskaia N.A., 1988) publiée en russe. Cet auteur a examiné une population de 327 travailleurs dans une usine de fabrication de fibre de carbone à partir de PAN et a retrouvé 67,9% cas de pharyngite ou de rhinopharyngite, 34% de bronchites et 39,6% de troubles cutanés. Ces salariés étaient également exposés à d'autres substances telles que l'ammoniac, l'acrylonitrile et les oxydes de carbone. Le groupe d'experts ne pouvait pas se prononcer sur ces résultats compte tenu des informations fournies dans l'article. Les conclusions de cette expertise soulignent le nombre de données limitées sur les niveaux

d'exposition bien que celles disponibles semblent indiquer des niveaux faibles, ainsi que l'impossibilité de conclure quant à l'existence d'effets nocifs sur la santé en cas d'exposition par la voie respiratoire. Les pathologies suspectées concernent des affections respiratoires malignes ou bénignes par analogie à ce qui a pu être observé pour d'autres fibres. En conclusion, la revue de la littérature est en faveur d'un risque potentiel pour la santé provoqué par les fibres organiques respirables. En l'absence de données épidémiologiques fiables, le groupe d'expert fait état du besoin de réaliser des études multicentriques avec des cohortes de taille adaptée, ainsi que des études transversales et longitudinales de la morbidité respiratoire, de la mortalité par cancer et de l'incidence de cancers. Mais il s'agit là d'une conclusion générale portant sur l'ensemble des fibres synthétiques organiques analysées dans ce rapport.

(NOHSC, 2001) a réalisé une évaluation sanitaire des matériaux de substitution à l'amiante. Chaque famille de fibres est présentée séparément, dont les fibres de carbone et de graphite. L'évaluation concernant les données cliniques et épidémiologiques porte principalement sur la publication de (Jones H.D., 1982). Le rapport conclut qu'il n'existe pas de donnée ou de preuve suffisante concernant l'exposition aux fibres de carbone/graphite et l'existence d'une gêne respiratoire, d'un asthme, d'une fonction pulmonaire anormale.

2.1.3.2 Mémoire

Pour son mémoire de spécialité, Forthoffer (2002) a réalisé l'une des premières revues de synthèse françaises, portant sur l'exposition aux fibres de carbone et la santé au travail. L'auteur explique que compte tenu du précédent de l'amiante, toute nouvelle fibre proposée comme substitution à l'amiante ou pour tout autre usage, doit être soupçonnée, a priori, d'être pathogène. Concernant les effets sur la santé, l'auteur constate que les données expérimentales sur le carbone montrent qu'une exposition aiguë et intense par inhalation ne provoque qu'une toxicité pulmonaire réduite. Il omet cependant de citer sa source, alors qu'il traite, à ce niveau, des effets sur l'homme de l'exposition aux fibres de carbone. Par ailleurs, les études cliniques et épidémiologiques auxquelles il fait référence sont déjà traitées dans notre rapport. L'auteur critique la méthodologie des EFR utilisée par (Jones H.D., 1982). Il explique qu'en effet, il aurait été plus judicieux de compléter la spirométrie par des courbes débit volume pour le dépistage d'une éventuelle fibrose péribronchiolaire, modification indépendante du tabagisme. Il rappelle que la pyrolyse des fibres de carbone dégage, en outre, des gaz et des fumées toxiques sous la forme d'amines aromatiques, de dioxyde et de monoxyde de carbone et des cyanures, mais il ne cite pas sa source. Ce mémoire apporte des informations originales notamment par la confrontation réalisée avec les observations faites dans quatre entreprises françaises, photos à l'appui, dont une utilisant des composites carbone/carbone, alors que les études publiées jusqu'à présent portent principalement sur des composites carbone/époxy. La première visite a eu lieu dans une entreprise qui a débuté son activité il y avait un peu plus de 10 ans (1992), employant 22 salariés en CDI qui travaillaient en 2/8 par équipe de 4 à 5. Elle est spécialisée dans l'usinage du graphite (60% de l'activité) et d'ébauches de disques de freins en composite carbone/carbone (40% de l'activité) qui sont l'objet de la visite. L'auteur alerte sur les risques de confusion entre le graphite (qui est un produit naturel obtenu à partir de coke de pétrole et de liant), et les fibres de carbone dites « graphitées » ou « graphitisées » désignées souvent et de manière inappropriée comme « fibres de graphite », alors que celles-ci sont obtenues par un traitement thermique de la fibre de carbone au-delà de 2500°C. Une autre usine investiguée était spécialisée dans l'usinage final des ébauches de disques. Les analyses réalisées par l'Institut Pasteur et l'INERIS semblent exclure le risque « fibres ». Une étude granulométrique a mis en évidence un taux important de poussières respirables de carbone très pur, donc inerte, qui peut entraîner, comme toute poussière, un encombrement des voies respiratoires. A noter que l'usinage des pièces en graphite et des disques en carbone/carbone se fait indifféremment dans le même atelier de 30x15 m, équipé de 6 tours et de 4 fraiseuses. L'auteur ne précise pas si tous les postes fonctionnent en simultanée, mais avec une équipe de 4 à 5 personnes, cela ne semble pas être le cas. Or l'auteur précise ici que l'empoussiérage dans cet atelier est composé de poussières de graphite et de poussières de

composite carbone/carbone. De plus, il signale plus loin qu'aucun prélèvement atmosphérique n'a été réalisé depuis la création de l'entreprise, ce qui ne semble pas être compatible avec les résultats donnés précédemment. Il décrit les protections collective et individuelle utilisées, avec un aspirateur pour chaque centre d'usinage qui a tendance à chauffer et à saturer, un travail en vase clos souvent inefficace du fait de la nécessité de manipuler les pièces et du recours fréquent à la soufflette, un ménage hebdomadaire au balai (il ne précise pas par qui). Les EPI respiratoires (masque P1) pour les opérations à fort empoussiérage sont rarement portés, les masques à cartouche filtrante ayant été abandonnés car mal tolérés. Pour ce qui concerne les salariés de cette entreprise, aucune anomalie spirométrique ou radiographique n'a été constatée, avec un recul de vingt ans dans l'entreprise (sans autre précision sur les conditions d'exposition dans cette entreprise) et de dix ans dans un autre établissement en cours de rachat. Il est regrettable que les données démographiques n'aient pas été décrites, ainsi que les antécédents médicaux et professionnels de ces salariés. Il n'est pas non plus fait état de l'existence d'autres co-expositions. Il est cependant intéressant de remarquer que ces données médicales sont le résultat d'un suivi longitudinal régulier des salariés et non pas d'une étude ponctuelle sans suite. La deuxième visite concerne une entreprise sous-traitante, en mars 2002, en compagnie du responsable financier et du médecin du travail. Cette entreprise est spécialisée dans la fabrication de fourches de vélos performants en composites fibres/résines. Au moment de la visite, elle avait 10 ans d'existence et employait 25 personnes dont 6 intérimaires, travaillant en 2/8. L'auteur décrit le process qui consiste à recouvrir un mandrin en acier avec de la fibre tressée, presque exclusivement de fibres de carbone dont le matériau précurseur n'est pas précisé. Le mandrin est ensuite remplacé par une âme de cire et l'ensemble est placé dans un moule dans lequel on injecte de la résine époxy sous pression. La cire est éliminée par simple chauffage. Il n'y a pas d'usinage ou de ponçage sur le site, ceux-ci étant réalisés par la maison mère. L'auteur détaille un peu plus les risques liés aux différentes étapes du process. Il précise que les tresses peuvent également comporter des fibres d'autre nature : carbone + polyamide, carbone + vectran (fibre de cristal liquide), carbone + roving (fibre de verre), carbone seul. Les différentes opérations sont réalisées dans quatre ateliers : le tressage (2 salariés et un cadre équipés de simples combinaisons) dans un local de 20x12x4,5 m avec 4 bobineuses et 13 machines à tresser, avec une aspiration inefficace, le calibrage des tresses (1 salarié est à la coupe équipé d'un masque P1 et d'une combinaison jetable) dans un local de 7x4 m ouvert au tressage, l'habillage des mandrins (7 salariés équipés d'un masque P1 et de combinaisons jetables) dans un autre local de 6x15x4,5 m qui comporte une aspiration intégrée avec filtre démontable et l'atelier d'injection (4 salariés). Ce dernier est équipé d'une aspiration générale du fait du dégagement de vapeurs de résines époxy. L'auteur rappelle que les amines aromatiques contenues dans les durcisseurs entraînent un risque d'allergie. Dans cette entreprise, les salariés se plaignaient fréquemment d'irritation de la gorge. Cependant, il n'est pas précisé si ces manifestations sont en relation avec un poste précis, une tâche ou une manipulation de produits particulière, une certaine période de l'année, ni si cela concerne tous les salariés sans exception. Il n'est pas fait non plus état des résultats de la surveillance médicale et des examens complémentaires (spirométrie et radiographie). Là aussi, il est regrettable que les données démographiques, antécédents médicaux et professionnels n'aient pas été décrits. De même, il manque des informations concernant la polyvalence des postes. La troisième visite est celle de la section « club de golf » d'une entreprise, avec le responsable de l'atelier et le médecin du travail. Cette activité a débuté en 1996 et concerne 2 salariés en CDI à la journée dans un local de 10x5x2,5 m. Elle est fonction de la demande et cette production sur mesure varie entre 24 et 96 clubs par jour. Il s'agit d'assemblage des cannes, têtes et poignées, à partir d'éléments préfabriqués en provenance de la maison mère. L'atelier assure également le service après-vente. Les opérations de collage de la tête et du grip se font par un adhésif à double face nécessitant le nettoyage préalable des surfaces de contact à l'essence C. Les activités de disquage (pour l'ajustage de la canne à longueur voulue) et de meulage (ébarbage) génèrent une poussière noircissant le mur derrière l'établi. Les cannes peuvent être en inox ou en carbone graphite. La poussière générée lors de leur usinage a une composition hétérogène : acier, carbone, époxy. Le local n'est pas ventilé, avec une aspiration au niveau de l'établi, qui fonctionne lors des opérations de disquage et de meulage. Les salariés ne portent pas de protection respiratoire ou cutanée. L'auteur précise que la surveillance médicale est normale. Mais on ne comprend pas s'il s'agit de

son contenu et de sa périodicité, ou des résultats des examens ciblés sur l'appareil respiratoire. Il n'y a pas d'indication complémentaire concernant les salariés, notamment leur ancienneté et leurs antécédents professionnels et médicaux. La dernière entreprise est visitée en juillet 2002, en compagnie du directeur de fabrication et du médecin du travail. Il s'agit d'une entreprise produisant des fibres de carbone à partir de PAN. Seuls les principaux risques identifiés par l'auteur sont rappelés ici, ainsi que les éléments de la surveillance médicale. Les activités de cette entreprise ont démarré en 1985. Elle employait 140 salariés en CDI. L'auteur signale que dans la phase de carbonisation, l'incinération à la flamme dégage de l'acide cyanhydrique (HCN) et de l'ammoniac dans la partie haute de l'usine nécessitant le port de masque à adduction d'air par les salariés lors des interventions à ce niveau. Des solvants sont également utilisés dans un laboratoire occupant treize personnes. L'auteur explique qu'ils ont été impressionnés par la propreté et la taille des installations lors de cette visite. Le travail sous contrainte thermique est identifié parmi les facteurs de risque dans cette entreprise, ainsi que l'exposition aux poussières. Celle-ci est maximale au moment du démarrage des chaînes avant l'ensimage sur l'une des chaînes de fabrication et au moment de la graphitisation sur l'autre. En plus des aspirations et ventilations qui fonctionnent en permanence à tous les points « sensibles », le médecin du travail préconise le port de masques à poussières de type P3 et des gants « nitrile », ces mesures étant scrupuleusement appliquées. Ce compte rendu de visite porte principalement sur un descriptif des activités. Comme pour les comptes rendus des autres visites, le descriptif de la population n'est pas fait. De plus, il ne fait pas mention de l'existence d'éventuelles anomalies ou pathologies découvertes à l'occasion de la surveillance médicale. Ces informations auraient pourtant été intéressantes, compte tenu de l'ancienneté de l'activité. Pour toutes ces entreprises, l'absence de signes cliniques respiratoires n'est a priori pas surprenante compte tenu de la durée courte d'exposition (la plus longue étant de 18 ans) et des niveaux plutôt faibles, au regard des latences importantes des pathologies pulmonaires potentielles suspectées. L'âge des personnes exposées, leurs antécédents médicaux et professionnels, et l'existence d'autres co-expositions sont aussi des éléments utiles pour pouvoir conclure à une étiologie professionnelle. Il faut noter cependant que ces comptes rendus de visite ont pour objet de faire un descriptif des situations de travail exposantes, et n'ont pas de prétention épidémiologique.

2.1.4 Congrès

Dans une évaluation des principaux risques rencontrés dans la mise en œuvre de matériaux composites en aéronautique, Font (1992) évoque la possibilité de troubles respiratoires qui pourraient être provoqués par les extraits de résines que l'on retrouve avec les fibres dans les poussières lors des différentes opérations de finition et d'usinage. Il est un peu difficile, dans cette revue générale, de faire la part de ce qui relève des composites à base de fibres de carbone des autres composites d'une part, et de l'observation de cas originaux par rapport à ceux décrits dans la littérature d'autre part.

2.1.5 Rapports techniques ou scientifiques

(Kasting C., 2000) ont réalisé une évaluation des risques dans un centre de maintenance de l'aéronautique, à la demande de salariés, suite à des plaintes de maux de tête, douleurs thoraciques, maux de gorge et irritations des yeux, soupçonnés d'origine professionnelle. Les ateliers en cause sont l'atelier composites, moteur, pneumatiques et freins. Cet établissement a commencé ses activités en 1999, et emploie 220 personnes. Les composites sont constitués de résines avec des renforts à base, entre autres, de fibres de carbone/graphite. Dans leur exposé, ils reprennent le développement fait par (Sylvain D.C., 1996) (cf. paragraphe 2.2.7) concernant l'évaluation des risques d'exposition aux composites de carbone. Ils centrent leur synthèse générale sur les affections des voies respiratoires supérieures et discutent les difficultés diagnostiques, avec comme pathologies : le dysfonctionnement des cordes vocales dû aux irritants, l'asthme professionnel, le syndrome d'irritation bronchique et le syndrome d'irritation aiguë

des bronches (RADS). Les auteurs ont consulté les dossiers médicaux de deux salariés, sans antécédent respiratoire, chez qui une forme de maladie pulmonaire obstructive est diagnostiquée et qui serait due aux irritants professionnels selon leurs médecins. Elle est considérée comme une variante du syndrome d'irritation aiguë des bronches par plusieurs praticiens. Une irritation des voies respiratoires supérieures, notamment des cordes vocales est également décrite. Une obstruction extrathoracique variable est objectivée chez l'un des deux salariés, par un émoussement de la courbe inspiratoire sur la courbe débit-volume, qui serait compatible avec des anomalies des cordes vocales. La symptomatologie s'améliore avec le traitement et l'aménagement du poste visant à limiter l'exposition aux fumées sur le lieu du travail. Plusieurs produits sont mentionnés dans les dossiers médicaux, notamment un dont la composante principale, le polydiméthylsiloxane est un irritant pour les yeux mais présente un faible risque respiratoire. Pour les auteurs, aucun agent causal n'a pu être identifié avec certitude comme pouvant être à l'origine de cette maladie pulmonaire obstructive. Les prélèvements réalisés fournissent tous des taux inférieurs aux valeurs réglementaires. Ils ne précisent pas non plus les postes occupés par les deux salariés malades, ni l'ancienneté, la durée d'exposition ou les co-expositions, ni le type de matériaux manipulés (sans doute ceux des trois ateliers visités).

Dans le cadre d'un contrat industriel non publié, (Troitskaya N.A., 2002) remettent un rapport en anglais sur l'état des connaissances concernant les effets potentiels des fibres de carbone sur le corps humain. Ce document comporte 3 sections et une conclusion. Dans la première section, les auteurs font une présentation générale de la problématique concernant les effets sur la santé des particules suspendues avec une analyse des différents mécanismes physiopathologiques et phases d'adaptation. Selon leur expérience, ils estiment la latence à 20-25 ans pour un risque de pathologie pulmonaire qui serait provoquée par l'exposition aux particules suspendues de fibres de carbone, pour les niveaux d'exposition faibles comme ceux rencontrés dans les usines modernes. Ils font ensuite un parallèle avec les fumées de tabac. Ils pensent que le risque majeur provoqué par l'inhalation de particules de fibres de carbone est celui d'une bronchopneumopathie chronique obstructive (BPCO). Cependant, cette hypothèse émise par les auteurs à partir de spéculations mécanistiques par analogie au tabac, n'est pas étayée par des données épidémiologiques, ni par des études toxicologiques. Pour argumenter ses propos, il fait aussi référence aux mineurs de charbon. Dans la deuxième section de ce rapport, les auteurs passent en revue la littérature internationale. Cette synthèse n'est pas reprise ici, car pour l'essentiel, il s'agit d'articles déjà pris en compte dans notre rapport. A noter cependant que les auteurs traitent également les études portant sur la biocompatibilité et le vieillissement des orthèses ou prothèses en fibres de carbone. La troisième section présente l'état de la question dans les études russes publiées en russe et qui, de ce fait, n'ont pas pu être directement analysées. Il faut noter cependant qu'il s'agit, pour beaucoup, de résumés (congrès ou thèse) ou de chapitres de livres. Les articles cités par les auteurs pour la synthèse des études cliniques et épidémiologiques sont les suivants : Troitskaya et Kuzminykh (1983), (Fediakina R.P., 1984; Fediakina R.P., 1984), (Troitskaia N.A., 1984), (Lok S.M., 1987), (Dymova E.G., 1988), (Troitskaia N.A., 1988), Vasilyeva (1992), Vasilyeva (1993), (Gladkova E.V., 1988). En résumé, des pourcentages élevés, les chiffres cités varient de 59% à 84% selon le texte, de lésions des voies aériennes supérieures (gorge sèche, irritation laryngée et toux), sont observés, avec un diagnostic de pharyngites et de rhinopharyngites, 3,4% de cas de bronchites, 5,1% de BPCO. L'incidence de ces symptômes augmente avec l'ancienneté et l'âge. Cependant, ces plaintes sont observées chez des salariés ayant moins de deux ans d'activité. Les radiographies de deux salariés sans antécédent d'exposition aux poussières, ayant 6 ans d'ancienneté, montrent des lésions caractéristiques de pneumoconioses. Ce taux élevé de pharyngite et de rhinopharyngite est expliqué par l'effet des poussières « solides » sur les voies aériennes supérieures. Ainsi, ces affections des voies aériennes supérieures étaient plus fréquentes dans les secteurs de production avec des concentrations de poussières plus élevées. Cette relation entre l'incidence de ces affections et le taux d'empoussièrement est un indicateur d'une origine professionnelle puisque le niveau de tabagisme était similaire. La (ou les) industries étudiées sont principalement celles de la production de fibres de carbone à partir de PAN. Ces affections des voies aériennes supérieures et altération du système broncho-pulmonaire sont observées chez des personnes ayant entre 5 et 10 ans d'ancienneté. Très peu de personne avait

plus de 20-25 ans d'ancienneté, durée nécessaire pour observer des cas de BPCO. L'analyse de ce rapport est rendue très difficile par sa forme plutôt inhabituelle : anglais approximatif, incohérences multiples dans la présentation des résultats, références bibliographiques citées de façon aléatoire... Une reprise plus détaillée des résultats présentés était impossible. Il est par exemple difficile de savoir ce qui relève de symptômes déclarés ou de résultats d'un examen clinique. Le contenu de ce dernier reste mystérieux. On retrouve par moment des références à une imagerie, ou à des explorations fonctionnelles respiratoires, mais ces données ne sont pas présentées. Les critères de diagnostic ou d'inclusion dans les études ne sont pas donnés. Les populations étudiées ne sont pas décrites (par moment, on retrouve des références à l'âge ou au genre)... Il n'est pas fait état de l'existence de population témoin ou de suivi médical. Il est difficile d'identifier le type d'étude (transversale, cas/témoins...). La période de réalisation des études n'est pas non plus indiquée. Les antécédents médicaux, notamment d'atopie, sont inexistant. Aucun descriptif des postes occupés n'est présenté. Il est de plus impossible de savoir si les différentes études présentées concernent une seule ou plusieurs entreprises, même quand il semble s'agir des résultats d'un même article. Les auteurs semblent rapporter les effets observés aux particules ou poussières de fibres de carbone, indépendamment des autres substances chimiques. Or, il faut également noter qu'ils mentionnent aussi la présence, dans l'ambiance de travail lors de la fabrication de ces fibres de carbone, des poussières mais aussi des fumées d'acrylonitrile, de cyanure d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'ammoniac ainsi que des traces de benzo(a)pyrène (B(a)P) dans les extraits de benzènes des poussières de fibres de carbone prélevées à différentes phases du traitement thermique des fibres. Ceci aurait dû être pris en considération dans l'interprétation des résultats, ainsi que pour les résines et leurs additifs qui sont aussi des aérocontaminants respiratoires. Il a semblé nécessaire d'essayer de faire état de ce rapport et de ces études car il est probable qu'ils soient à l'origine de la mention des altérations des voies aériennes supérieures provoquées par les fibres de carbone reprise dans la littérature. Il est possible que l'analyse des articles originaux aurait pu permettre de lever certaines de ces ambiguïtés. Mais les mentions faites dans le rapport de l'OMS et le mémoire de Forhoffer (2002), concernant l'article de (Troitskaia N.A.,1988), ne semblent pas aller dans ce sens.

2.1.6 Autres

(JT,1999) répond à une question posée par un médecin du travail d'une entreprise aéronautique concernant les risques éventuels liés à l'exposition aux poussières de carbone lors d'essais de freinage d'une durée de vingt à trente secondes, entraînant une usure du disque, et la libération de poussières alvéolaires avec une montée en température jusqu'à 2000°C instantanée. Les disques de freins sont constitués de carbone pratiquement pur, qui serait inerte. La réponse donnée conforte l'analyse issue des études du fournisseur quant à la nature des particules émises qui sont composées de poussières, bien qu'il ne soit pas possible d'exclure la présence de quelques fibres selon l'auteur. Il met en garde contre les analogies faites avec d'autres types de fibres. Il précise que les pathologies induites par les fibres de carbone ne sont pas superposables à celles rencontrées avec les autres fibres synthétiques, et que les fibres de carbone doivent être nettement différenciées des fibres minérales pour ce sujet. Dans cette réponse, l'auteur parle de pathologies induites par les fibres de carbone, sans autre précision. Contrairement à ce qui est évoqué ou en tout cas suspecté dans la littérature et qui motive certaines études, il écarte l'existence d'un effet fibre (type fibre minérale) car les données existantes restent très limitées. Il souligne cependant que ces poussières fibreuses sont susceptibles d'induire un certain nombre de pathologies, dont une pathologie bronchique à type d'irritation des voies aériennes supérieures pouvant aboutir à une bronchite chronique. De plus, l'expression poussière fibreuse semble confuse et induit le doute quant au caractère réel des particules émises. D'une manière générale, l'auteur explique que les poussières de carbone, comme toute poussière à toxicité non spécifique, au-delà d'une certaine exposition, est susceptible de provoquer une surcharge pulmonaire pouvant être à l'origine de pneumoconioses. Cette assertion est vraie pour les poussières inertes dans des ambiances très empoussiérées, ce qui ne semble a priori pas être le cas des situations de travail décrites jusqu'à présent dans la littérature, où l'on relève généralement des niveaux

d'empoussièrement plutôt faibles. La réponse faite par (JT,1999) repose sur les connaissances générales des risques liées à l'inhalation de fibres ou de poussières, non spécifiques. Concernant les fibres de carbone, à notre connaissance, les évaluations des risques pour la santé publiées dans la littérature à la date de ce document ne portent que sur les composites carbone/époxy. Or les disques de freins en aéronautique sont des composites carbone/carbone, dont les procédés de fabrication et la structure présentent des différences par rapport aux composites carbone/résines. Ceci amène à s'interroger sur la validité des évaluations du risque par simple analogie pour ces deux grandes familles de composites de carbone.

Une synthèse des effets des fibres de carbone sur la santé a également été réalisée par (Guidez B., Klerlein M.,2003). Ce document électronique, accessible en ligne, a initialement été publié en 1999. Il est cité par Forthoffer (2002) et dans les références bibliographiques complémentaires de l'Encyclopédie de sécurité et de santé au travail (chapitre 90. L'industrie aérospatiale: la fabrication et l'entretien). Il a été actualisé en 2003. Les auteurs rappellent les principes généraux concernant le risque pulmonaire qui est davantage lié à la structure physique de la fibre qu'à sa structure chimique, mais signalent que certains auteurs pensent qu'elle pourrait être due aux matériaux liant les fibres entre elles. Concernant les études cliniques et épidémiologiques, les auteurs font référence notamment à l'article de (Jones H.D., 1982) et à l'expertise collective de l'OMS (IPCS INCHEM 1993) traités précédemment. Ils concluent leur évaluation en soulignant le manque de recul vis-à-vis de l'exposition aux fibres de carbone/graphite ce qui n'a pas permis le développement d'études épidémiologiques importantes. Cependant, compte tenu de l'importance de la latence des effets de type fibrogenèse, surcharge et a fortiori cancérogenèse, la prudence reste de mise et les principes de prévention collective et individuelle sont à respecter impérativement. Ces préconisations de prévention ont pu être effectivement constatées sur le terrain, à l'occasion de l'audition des auteurs, médecins du travail dans le transport aérien, réalisée dans le cadre de cette expertise collective.

Les médecins du travail auditionnés à l'occasion de cette expertise n'ont pas signalé de cas d'affections respiratoires. Les populations concernées ont le plus souvent été notamment exposées à d'autres contaminants respiratoires.

2.2 Affections cutanées

2.2.1 Etudes épidémiologiques

(Jones H.D., 1982), en introduction de leur étude épidémiologique explorant les paramètres respiratoires de salariés d'une usine de fabrication de fibres de carbone, rapportent l'existence de quelques rares cas d'irritations transitoires de la peau déjà attribuées à cette exposition. L'article ne permet pas de savoir si cette observation concerne la population étudiée, ou si elle fait appel à des données publiées dans la littérature. Elle ne précise pas non plus le facteur étiologique qui serait en cause (les fibres elles-mêmes, les résines et dans ce cas lesquelles...).

(Bruze M., 1996) ont mené une enquête sur les dermatoses professionnelles dans une usine aéronautique suédoise, chez 335 ouvriers d'assemblage et 6 employés de nettoyage (sur un total de 1 738 salariés), à base d'un questionnaire qui a recueilli un taux de réponse de 96,8%. Cette catégorie de personnel est plus particulièrement exposée à de nombreuses substances chimiques. Les 92 personnes présentant des affections de la peau, actuelles ou passée, ont été soumises à un examen clinique et des tests cutanés (patch tests), utilisant les batteries européennes de tests « standards » et des produits ou des substances prélevés sur les lieux de travail. Au total, 55 travailleurs présentaient des dermatoses professionnelles, soit une prévalence de 16,1% similaire à celle d'autres industries suédoises utilisant des polymères. Les dermatites de contact allergiques sont diagnostiquées chez 12 salariés, les autres cas étant des dermatites irritatives. Les zones concernées sont principalement les mains, mais on retrouve aussi des atteintes d'autres parties du corps. Les auteurs remarquent que beaucoup de jeunes salariés sont concernés par des dermatites irritatives faibles. Ils décrivent la présence d'un eczéma uniquement au niveau des avants bras

découverts de trois travailleurs exposés aux poussières de ponçage de matériaux composites. Ils énoncent les différentes substances en cause parmi lesquelles, les peintures, les mastics (polysulfide), les colles, les durcisseurs (chromates), des résines époxydiques (DGEBA), résines époxy novolaque (TGPAP,) ou phénol-formaldéhydes, ainsi que des solvants organiques ou des détergents... Un cas de sensibilisation au chlorure de cobalt est enregistré mais sans autre indication. Dans cette étude, il est impossible de savoir lesquelles de ces substances précisément entrent dans la composition des matrices des matériaux composites. Les auteurs mentionnent que les poussières de composites sont à l'origine de certains cas de dermites irritatives. Il est cependant impossible de savoir de quels types de composites il s'agit (fibres de carbone, de verre,...) ni le nombre de personnes concernées (a priori 3 sur un total inconnu), ni les conditions d'exposition (seulement le ponçage...), ni la durée ou le niveau d'exposition.

Hackett (1999) a réalisé une évaluation de l'origine professionnelle des dermites observées chez 511 salariés de l'aéronautique, sur un site regroupant près de 40 000 personnes, observées sur une période de 5 ans, entre 1993 et 1997. Les patients sont interrogés sur leurs postes de travail et les différents produits manipulés. Les fiches de données de sécurité sont examinées. Des visites sur site sont réalisées si nécessaires. Des tests cutanés (patch tests) sont ensuite pratiqués pour confirmer l'agent causal de la dermite, utilisant les batteries de tests européennes « standards ». La fabrication sur ce site comporte des composants métalliques et des composants non métalliques, ces derniers étant à base de composites de matériaux fibreux et de résines époxydes. Les fibres sont le plus souvent préimprégnées de résines non cuites. Les feuillets sont conservés au frais pour éviter les réactions chimiques. Ils sont retirés de leur lieu de stockage pour être coupés, façonnés et formés dans des moules ou directement in situ. Ils sont ensuite cuits en autoclave sous pression à température élevée, puis poncés. Au courant de l'assemblage, les travailleurs sont exposés lors des activités associées aux attaches mécaniques (rivets, boulons et vis), aux mastics, colles ainsi que les peintures et les solvants. Quarante quatre cas (25 hommes et 19 femmes) de dermites allergiques professionnelles de contact sont ainsi confirmés. Plus d'un tiers (16 sur 44) de ces personnes ont des antécédents d'asthme, d'eczéma ou de rhinite saisonnière dans leur histoire personnelle ou familiale (leurs parents ou leurs enfants biologiques). Cette incidence est parmi les plus élevées observées. Pour les 467 patients restants, aucune substance n'a pu être identifiée comme étant à l'origine d'une dermite allergique de contact. Ces derniers ont aussi un terrain atopique légèrement plus élevé. Pour la plupart, une aggravation (ou une tendance à l'aggravation) d'une dermite atopique est observée due aux expositions professionnelles, soit par irritation ou du fait de lavages et de séchages fréquents. Bien que le rôle de l'atopie reste discutable dans la dermite allergique de contact, plusieurs études la suggèrent comme un facteur de risque. L'auteur détaille les postes occupés, le ou les allergènes identifiés et confirmés par tests, ainsi que les substances manipulées par cette population. Les localisations les plus fréquentes sont les mains (68%), les avants bras (31%) et la face (29%). Les résines époxydiques sont à l'origine de la majorité de tests positifs, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de leur présence ubiquitaire dans le processus de fabrication. On retrouve également le nickel, le cobalt, le formaldéhyde... Ce dernier est particulièrement présent dans les mastics et colles (résines phénoliques) qui peuvent également contenir des composés siliconés, irritants notoires pouvant libérer du formaldéhyde lors du chauffage. Une dermite allergique de contact au formaldéhyde est ainsi retrouvée chez sept ouvriers d'assemblage. A propos de cobalt, l'auteur précise que dans cette étude, aucune fibre préimprégnée n'a pu être identifiée comme contenant du cobalt, alors qu'il fait état de la publication de (Jolanki R., 1996) qui mentionnent la présence de cobalt dans les fibres des composites de l'industrie du ski. Hackett (1999) développe plus particulièrement les 9 cas (mais il en présente 10) de dermites allergiques de contact attribuées à l'exposition aux matériaux composites préimprégnés, détaillant les substances allergènes en cause. Cependant, compte tenu de l'éventail de fibres citées, il est impossible de savoir lesquels de ces allergènes se retrouvent dans les composites à base de fibres de graphite (terme utilisé probablement pour désigner les fibres de carbone). Il mentionne aussi l'existence de composites de graphite enrobés nickel, ou de graphites entrelacés avec fil de cuivre enrobé nickel. A son tour, il souligne la limite de l'usage des batteries de tests cutanés « standards » dans ce domaine. Il spéculer sur le mécanisme qui amène à la sensibilisation de contact du fait de la manipulation des

préimprégnés. Lors du découpage du tissu avec des ciseaux, des aiguillons sont séparés. Ceux-ci peuvent pénétrer la peau, entraînant une « intradermoréaction » à la fois aux composants de la fibre et de la résine imprégnant ces fibres. Cela permet à un nombre significatif de composés isolés des résines non cuites, d'être présentés à l'apprêtage des antigènes. Pour justifier ce mécanisme, l'auteur se base sur une estimation grossière de l'incidence annuelle de dermites de contact allergiques provoquées par les préimprégnés, qu'il évalue à 1 cas pour 4 000 chez le fabricant principal, alors qu'elle serait de 1 pour 500 chez les sous-traitants. D'après lui, ces différences s'expliquent par une mécanisation et des mesures d'hygiène plus renforcées chez les premiers. De ce fait, il y avait plus de cas de dermites allergiques de contact chez les sous-traitants, alors que le nombre de personnes manipulant les préimprégnés était plus important chez le fabricant principal. D'après l'auteur, les 44 cas observés sur 5 ans sur ce site représentent 60% à 70% du nombre total de dermites allergiques de contact professionnelles diagnostiquées dans cette population. De plus, la durée séparant l'apparition des symptômes du diagnostic est d'une part méconnue et d'autre part très variable d'un travailleur à l'autre. Malgré ces réserves, l'auteur réalise une estimation grossière de l'incidence annuelle qui serait de l'ordre de 13 pour 40 000, soit 0,03%. Pour tester l'hypothèse d'une dermite irritative provoquée par les fibres aéroportées émise par (Eedy D.J.,1996), l'auteur a pratiqué des tests cutanés chez quatre salariés ayant une dermite professionnelle et qui travaillaient avec des préimprégnés. Ces tests sont effectués avec les poussières de ponçage et de finition de composites de fibres de carbone préimprégnées, après cuisson, prélevés sur site. Aucune manifestation cutanée n'est observée chez ces quatre travailleurs. L'auteur conclut que ces résultats suggèrent que les matériaux préimprégnés, une fois cuits, sont dans l'impossibilité de provoquer une dermite.

(Martin D., en cours) rapportent que le seul paramètre qui reste significativement lié à l'exposition aux particules de carbone, après ajustement sur les variables de confusion, est la notion d'épisodes de lésions cutanées rapportées par les sujets, et qui n'a pas pu être constatée lors de l'examen clinique. Cette étude transversale exposé/non exposé est réalisée dans un groupe qui fabrique des pièces industrielles en composites carbone/carbone. C'est le principal résultat de cette étude soumise à publication.

Seuls des cas de dermites irritatives ont été mentionnés par les médecins du travail auditionnés au cours de l'expertise. Celles-ci apparaissent en début d'activité, puis disparaissent au bout de 15 jours environ, sans autre intervention.

2.2.2 Autres articles originaux

(Mathias C.G.T.,1987) décrit le cas d'une dermite des mains, avants bras, cou et face, chez un homme de 26 ans, associée à la manipulation de stratifiés préimprégnés de fibre de graphite. L'auteur souhaite illustrer les risques cutanés potentiels de sensibilisation associés à l'usage industriel de préimprégnés époxydiques, et la difficulté d'identification de l'agent en cause. Cette situation se retrouve dans le cas des composites carbone/époxy, d'où l'intérêt de ce cas clinique. Le patient faisait partie d'une équipe de 30 salariés travaillant dans la division composites d'une grande entreprise qui fabrique des pièces pour moteurs d'avions à réaction. Le préimprégné est conservé au froid sous forme de feuillets fins enroulés. Il est découpé suivant les spécifications industrielles par les salariés de cette division, avant pressage et séchage thermique à haute température. Le patient avait déjà présenté une dermite de contact, un an auparavant, alors qu'il travaillait avec les mêmes stratifiés graphite/époxy, qui s'est spontanément résolue après la cessation de l'exposition. Au courant des mois précédents cet épisode récent, il avait également manipulé régulièrement des résines époxydes liquides, mais qui ne furent associées à aucune manifestation dermatologique. Les tests cutanés (patch tests) ont été réalisés utilisant un test standard de bisphénol A et une petite pièce du stratifié graphite/époxy. Le premier s'est révélé négatif, alors que le stratifié graphite/époxy non cuit a provoqué une réaction fortement positive (2+), caractérisée par un érythème, œdème, papules, et occasionnellement des vésicules. Les résines époxydes utilisées dans ces stratifiés et désignées par le fabricant sont le 4-glycidyl-oxy-N,N-diglycidylaniline (GDODGA) avec du diaminodiphényl-sulfone comme durcisseur. Les salariés

interrogés sont conscients des risques potentiels liés à la manipulation des résines époxydes liquides, mais ne le soupçonnaient pas avec les stratifiés, en l'absence de dépôt cutané, et ce malgré la sensation de moiteur lors de la manipulation de ces matériaux. L'auteur conclut en la nécessité de réaliser des patch tests avec le produit utilisé, les tests standards ne permettant pas de détecter des réactions allergiques à des époxydes qui ne sont pas à base de bisphénol A.

(Formisano J.,1989) rapporte deux cas de dermatite ou d'éruption cutanée chez deux personnels de la marine étant intervenus dans les opérations de nettoyage et d'enlèvement de débris sur le site de crash d'un avion de combat Harrier fabriqué en grande partie avec des matériaux en composite de carbone ou de graphite. D'après l'auteur, cela serait similaire au mode d'irritation mécanique provoqué par les fibres de verre. Cette description est succincte et ne donne pas de précision quant à l'évolution.

(Eedy D.J.,1996) rapporte le cas d'une dermatite irritative de contact chez un apprenti ajusteur de 20 ans, sans atonie ni antécédent d'éruption cutanée. Il travaille dans l'industrie aéronautique sur des pièces de voilure constituées de composites à base de fibres de carbone/époxy. Le patient réalise des opérations de fraisage, de découpe et de ponçage libérant des nuages de poussières fines. L'empoussièrement est maximal lors des opérations de découpe et de ponçage des feuillets avec un disque de meule cylindrique, et ce malgré l'aspiration à la source. Le patient a remarqué la présence de poussières sur sa figure, ses mains, avants bras, torse et la face antérieure de ses jambes. Il porte un masque facial et une combinaison lors de ses opérations, et quelques fois des gants. Les éruptions cutanées sont apparues d'abord sous son bracelet-montre avant de s'étendre rapidement aux dos des mains, puis à d'autres localisations. Celles-ci suggèrent une dermatite de contact provoquée par des poussières aéroportées, lors des opérations d'usinage. L'examen clinique révèle une dermatite de contact sèche de type folliculaire, associée à une légère desquamation, attribuée à une irritation de contact provoquée par les poussières de fibres de carbone. Les tests cutanés avec la batterie européenne et les poussières prélevées sur le lieu de travail sont tous négatifs. La fiche de donnée de sécurité (FDS) du fournisseur indiquait ce possible caractère irritatif pour la peau. Pour l'auteur, cette dermatite de contact aéroportée est bien décrite pour d'autres fibres et poussières, notamment les fibres de verre, mais elle est moins connue pour les composites à base de fibres de carbone/époxy. La durée d'exposition, probablement courte, n'est pas précisée dans l'article.

Dans son évaluation des effets sanitaires dans la réparation de matériaux composites dans le plus grand dépôt d'aviation de la marine à North Island, (Doyle J.,1989) rapporte deux cas de dermatite de contact, dont l'un, à mécanisme allergique aux résines époxydiques, est confirmé par des tests cutanés (patch tests). L'agent causal identifié est le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA). L'auteur rappelle que 75% des dermatites de contact sont de nature irritative. Parmi les autres facteurs de risque sur ce site, il cite les fibres de graphite et les solvants, sans plus de précision. Il note que ces dermatites irritatives sont les seuls effets sanitaires avérés observés sur ce site, après huit ans d'utilisation des composites de carbone.

(Kanerva L., 2000) rapportent également un cas de dermatite de contact allergique chez un lamineur de 30 ans dans une usine aéronautique, avec un antécédent de dermatite atopique alimentaire dans l'enfance. Il intervenait sur l'assemblage des pièces et était exposé aux feuilles de fibres de carbone et fibres de verre préimprégnées ainsi que des rubans et des colles époxydiques. Il a été exposé pendant deux ans aux résines époxydiques avant de développer une dermatite vésiculaire professionnelle. Les tests cutanés sont faiblement positifs (1+) avec le DGEBA, fortement positifs (2+) avec le TGPAP et les résines époxydes bromées, explosifs (3+) avec le TGMDA. Ces substances étaient présentes dans 7 produits analysés, utilisés par le salarié, dont un préimprégné avec un renfort à base de fibre de carbone ainsi que des mousses et rubans adhésifs... Les auteurs expliquent que du fait des difficultés d'adhérence avec les fibres de carbone et de graphite, des résines époxydiques autres que le bisphénol A sont utilisées dans la majorité des préimprégnés. Ils présentent un tableau avec tous les allergènes identifiés dans les préimprégnés, que l'on retrouve au niveau des résines époxydes, des liants, plastifiants, diluants, durcisseurs, enrobages, accélérateurs et colles... Malgré le reclassement du salarié sur un poste de contrôle, il

a continué à avoir quelques rechutes avec des dermatites allergiques de contact au niveau de la face provoquées par les époxydes aéroportées, quand il travaillait à proximité de leurs lieux d'utilisation.

(Minciullo P.L., 2004) présentent un cas intéressant d'eczéma de contact allergique au niveau de la main droite, consécutif à un contact prolongé avec une canne à pêche en composite de carbone/époxy, chez un homme de 28 ans avec comme seul antécédent un choc anaphylactique à la pénicilline. Le diagnostic a été posé sur des critères temporels de récurrence après nouvelle exposition, ses manifestations cutanées étant rythmées par l'utilisation de la canne à pêche, et en l'absence d'autres facteurs de risque identifiés, professionnels ou domestiques. Les tests allergologiques utilisant les batteries européennes « standards » ont permis de mettre en évidence une réaction explosive (3+) au N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylène-diamine (IPPD) et faiblement positive au p-amino-azobenzène. La présence de ces substances n'a pas pu être confirmée par le fabricant. Cependant, ces observations amènent les auteurs à diagnostiquer une dermatite de contact allergique à une substance chimique non confirmée entrant dans la fabrication des cannes à pêche en fibre de carbone, possiblement l'IPPD, ou une substance très proche.

(Acciai M.C., 2006) présentent le cas d'un homme de 45 ans qui présente une dermatite des mains érythémato-œdémato-exsudative prurigineuse, puis du cou (manu ou aéroportée), quatre mois après avoir commencé une nouvelle activité professionnelle, dans une entreprise fabriquant des structures en fibres de carbone pour bateaux à voile, où il est affecté au laminoir. Les fibres de carbone préimprégnées avec des oligomères époxydiques et de catalyseurs peuvent être utilisées dans la construction navale, des navires de transports aux yachts. Son travail consiste à transporter ces lames de carbone préalablement traitées avec une résine époxydique (DGEBA et bis-GMA) associée à un catalyseur aminé, pour les formater dans des moules d'aluminium. Dans la période précédente, dont la durée n'est pas précisée, le patient a été ouvrier de confection de cuirs et de peaux. Il n'a pas d'antécédent de dermatite. Les tests cutanés allergiques sont positifs pour la résine époxydique. L'entreprise met alors à disposition du salarié une crème barrière et des gants. Un an plus tard, le patient abandonne définitivement cette activité professionnelle suite à la réactualisation itérative de la dermatite. Les tests allergologiques complémentaires réalisés alors, révèlent une sensibilisation au paraphénylènediamine et au chlorure de cobalt. Quatre mois plus tard, il ne présente plus de lésion dermatologique, ce qui atteste du rythme professionnel de la dermatite. Des tests cutanés complémentaires sont réalisés en vue d'une indemnisation, avec une batterie « standard » et des résines époxydiques utilisées dans l'entreprise, et qui présentent toutes une réaction fortement positive. Le diagnostic de dermatite allergique de contact professionnelle a été retenu. Les éléments de l'anamnèse ne sont pas en faveur d'une sensibilisation antérieure. Pour les résines cycloaliphatiques, la positivité des tests résulte probablement d'une réaction croisée avec la résine époxydique. Celle pour la paraphénylènediamine et surtout la méta- phénylènediamine, catalyseur de la famille des polyamines aromatiques, s'explique probablement par leur présence en tant qu'impureté dans les produits. Les auteurs soulèvent la brièveté avec laquelle la sensibilisation aux composants époxydiques apparaît, d'environ 3 à 4 mois, chez un patient qui travaillait sans gants.

2.2.3 Revues de synthèse

(Franco G., Candura F., 1985) font une description des irritations cutanées résultant de l'exposition aux résines époxydiques dans la fabrication des matériaux composites, dont les composites à base de fibres de carbone. L'exposition répétée à ces produits peut entraîner une sensibilisation. Ce potentiel irritant et sensibilisant est connu depuis longtemps. Ils rappellent que l'irritation touche avant tout les zones découvertes (mains et avants bras) avec érythème, vésicules, prurit et infection secondaire. Les auteurs précisent que les constituants autres que les résines tels que les amines aromatiques, peuvent aussi avoir un potentiel sensibilisant. Les effets chroniques cutanés et muqueux du phénol sont aussi connus. La majorité des substances chimiques répertoriées présentent un risque cutané, sans savoir lesquelles précisément sont spécifiques dans la fabrication des composites à base de fibres de carbone.

(Vigan M., 2005) dans une revue sur l'épidémiologie de la sensibilisation aux métaux, explique que le cobalt est reconnu comme puissant sensibilisant dans des populations de travailleurs exposés des usines de fibres de carbone utilisées notamment pour fabriquer les skis, en citant Minamoto et al. (2002).

Dans une revue des dermatoses professionnelles, Géraut et Tripodi (2006) font état des dermites aux résines phénoliques utilisées essentiellement comme colles servant, entre autres, à coller des stratifiés avec de la fibre de carbone (avions). L'allergie peut être liée à la présence de formaldéhyde, de furfuraldéhyde ou due au monomère phénolique. La résine elle-même est responsable d'allergies. Les catalyseurs basiques pour la polymérisation des résines en poudre ou les durcisseurs acides pour polymériser les colles ou résines liquides, sont des irritants pour la peau. La présence fréquente de pigments (sels ou oxydes de chrome ou de cobalt) peut aussi être sensibilisante.

(Eniafe-Eveillard M.B., 2009) présentent une synthèse de la dermatotoxicité des matériaux composites en général. On retrouve les dermatoses à mécanisme irritatif déjà décrits, présentés ici principalement pour les fibres de verre. Le mode de fonctionnement de ces irritations est mécanique, par pénétration dans la peau de particules brisées par friction, pression ou abrasion, avec des lésions qui augmentent avec le diamètre et une évolution qui se fait généralement vers la « tolérance » malgré la poursuite de l'exposition. Les dermites dues aux résines sont plus rares, les plus fréquentes étant dues aux résines époxydiques. D'autres affections dermatologiques rares sont rapportées dans l'industrie de fabrication de composites dont un cas de vitiligo et un cas de kératose pré-épithéliomateuse qui serait provoquée par le bisphénol A, l'épichlorhydrine et les amines aromatiques.

2.2.4 Rapports d'expertise

D'après l'OMS (IPCS INCHEM, 1993), il existe certaines preuves suggérant que l'exposition aux fibres de carbone peut provoquer une dermatite de contact et d'irritation de la peau.

L'évaluation réalisée par NOHSC (2001) conclut en l'absence de donnée ou à l'insuffisance de preuve entre l'exposition aux fibres de carbone/graphite et les démangeaisons cutanée ou oculaire. Ce rapport analyse huit références bibliographiques majoritairement orientées toxicologie. Il n'y a aucune mention des publications sur les dermatoses citées dans notre rapport.

2.2.5 Mémoire

(Forthoffer R. 2002), dans sa synthèse concernant l'exposition aux fibres de carbone et la santé au travail, rappelle les principales données disponibles concernant la toxicité cutanée, notamment les dermatoses d'irritation des zones découvertes. Cependant, il insiste sur le fait que les troubles dermatologiques les plus fréquents rencontrés lors de l'utilisation de matériaux composites restent liés à la manipulation de résines et de durcisseurs, provoquant le plus souvent un eczéma de contact, avec parfois des atteintes à distance réalisant des dermites aéroportées. Il rapporte que le médecin du travail d'une entreprise spécialisée dans l'usinage du graphite et d'ébauches de disques de freins en composite carbone/carbone, signale des signes fonctionnels fréquents à type d'irritation cutanée, semblable à celle rencontrée chez les personnes manipulant de la laine de verre. Les localisations de ces affections, leur persistance ou leur rythme ne sont pas indiqués. Dans cette entreprise, les salariés ne portent pas d'équipements de protection individuelle particuliers. Dans une autre entreprise, l'auteur signale également des plaintes fréquentes de prurit chez des salariés intervenant dans la fabrication de fourches de vélos performants en composites fibres/résines, sans autre précision concernant leurs localisations. La description ne permet pas de mettre en relation ces manifestations, avec les différentes phases de fabrication, la manipulation d'un produit, d'identifier un poste particulier ou une tâche, qui seraient plus à risque. A noter également le dégagement de vapeurs de résine époxy dans l'atelier d'injection et la présence

d'amines aliphatiques dans les durcisseurs. Il n'est pas précisé si les postes sont polyvalents. Les salariés ne portent pas de protection pour la peau.

2.2.6 Congrès

(Font D.,1992) fait le point sur l'hygiène et la sécurité dans la mise en œuvre des matériaux composites dans l'industrie aéronautique. Pour cela, il s'appuie sur une revue de la littérature et son expérience personnelle comme médecin du travail depuis 11 ans dans une usine de construction et de réparation aéronautique. Il évoque surtout le problème de plaies aux mains, au niveau de la technique de drapage, lors de la découpe des tissus aux ciseaux et plus encore au cutter. Il signale également le risque d'allergie cutanée très important et souvent rencontré. Les principaux responsables sont les résines époxy et phénoliques, les durcisseurs, les colles et les mastics. Dans cet exposé, il n'est pas possible de savoir ce qui relève plus spécifiquement de la mise en œuvre des fibres de carbone, ni si les observations rapportées sont la synthèse de la revue bibliographique ou sont des données originales propres résultant de cas observés dans cette entreprise.

2.2.7 Rapports techniques ou scientifiques

(Sylvain D.C.,1996) a mené une évaluation du risque sanitaire dans le département composite d'une entreprise de fabrication de roulement à billes du New Hampshire (Etats-Unis). Huit salariés travaillent dans ce secteur, dont 4 en poste de jour. L'auteur décrit les différentes phases du processus de fabrication de ce matériau composite en fibre de carbone avec une matrice en résine polyimide. Il fait un rappel général des risques sanitaires associés aux matériaux composites en soulignant le fait qu'il existe beaucoup d'informations sur les effets sanitaires de la majorité des composants des matériaux composites avant cuisson, et peu de connaissances relatives à ceux du matériau final après cuisson. A ce propos, il fait référence à une publication par (Bourcier D.R.,1989). Il en fait de même pour les matrices de renfort selon le type de précurseur. Pour autant, il ne précise pas lequel de ces précurseurs est à la base des fibres de carbone utilisées dans cette entreprise. Dans cette approche globale, il rappelle que les dermatoses professionnelles représentent 40 à 50% des maladies professionnelles dont environ 80 à 90% sont des dermatites de contact, elles-mêmes majoritairement à mécanisme irritatif (80 à 90% des dermites de contact). D'après cette synthèse, malgré les mesures d'éviction ou de reclassement, seules 25% des personnes ayant développé une dermite de contact professionnelle, connaîtront une guérison complète de leur dermatose. Dans cette évaluation des risques, les mesures d'empoussièrement réalisées permettent d'écarter les risques d'exposition par inhalation et montrent des niveaux d'exposition faibles. Les fibres de carbone se déposent sur la peau et agissent comme un irritant mécanique, provoquant un prurit. Quatre des cinq salariés interrogés décrivent ce genre d'épisodes transitoires mineurs. Ceux-ci étaient plus marqués lors de la manipulation et du découpage des tresses et tissus en fibres de carbone non imprégnés, ainsi que lors du ponçage manuel. Au regard de cette évaluation, l'auteur préconise des mesures de prévention technique, notamment vis-à-vis des résines polyimides suspectées comme cancérigènes chez l'homme. Il conclut à un effet sanitaire mineur des fibres de carbone elles-mêmes, alors que l'exposition cutanée aux résines polyimides constitue un danger potentiel pour la santé.

La revue des études cliniques et épidémiologiques russes réalisée par (Troitskaya N.A., 2002), décrit plusieurs affections qui seraient provoquées par les fibres de carbone à partir de PAN : prurit, et irritation de la peau, dermatites... surtout observées en période estivale dans l'une des études, dédiée à un examen dermatologique. Les auteurs n'expliquent pas les mécanismes en cause de ces dermites ni les nuisances responsables. Les résultats de cette revue sont difficilement exploitables. Les autres publications internationales, mieux développées, documentent les dermatoses professionnelles.

2.2.8 Autres

En réponse à la question d'un médecin du travail de l'aéronautique concernant l'évaluation des risques éventuels liés à l'exposition aux poussières de carbone lors des essais de freinage, (JT,1999) précise que les poussières fibreuses sont susceptibles d'induire 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. L'auteur rappelle que ces dermatoses sont transitoires, surviennent surtout à l'arrivée sur le poste de travail et disparaissent généralement après deux ou trois semaines.

2.3 Autres affections

2.3.1 Autres articles originaux

Parmi les autres facteurs de risque rencontré dans le secteur de la réparation de matériaux composites dans le plus grand dépôt d'aviation de la marine, (Doyle J.,1989) cite la méthylène dianiline (MDA), utilisé couramment comme durcisseur dans la fabrication de graphite/résine pour les applications à haute température. L'auteur précise que les niveaux déclenchant l'action de prévention préconisés par l'OSHA ne sont pas respectés. Cet agent est connu pour être à l'origine d'hépatite ou de dermite de contact, et suspecté d'être à l'origine de cancer des reins et de la vessie. Il faut rappeler que dans cet article, l'auteur utilise indifféremment les termes fibres de carbone ou fibres de graphite. Il évoque également un autre facteur de risque possible, celui du syndrome psychogénique de masse. Bien qu'il soit peu probable, l'auteur ne l'écarte pas. Les arguments avancés à ce sujet restent à discuter.

2.3.2 Revues de synthèse

Dans leur synthèse des risques potentiels des matériaux composites utilisés dans l'industrie aéronautique, (Franco G., Candura F.,1985) rappellent que l'atteinte oculaire se rencontre soit par voie manuportée ou par volatilité des résines et leurs constituants. Elle dépend de la solubilité dans le liquide lacrymal. Ils rappellent également que certains constituants des époxydes utilisés sont considérés comme ayant un potentiel cancérigène ainsi que les effets chroniques connus du phénol, notamment des altérations hépatiques, du système nerveux central, et un effet promoteur oncogène qui aurait été signalé. Cette revue générale des matériaux composites ne permet pas de savoir lesquelles de ces substances chimiques interviennent spécifiquement dans les procédés de fabrication des composites à base de fibres de carbone, pour permettre une évaluation précise des risques.

Contrairement aux autres fibres minérales artificielles que sont les fibres céramiques réfractaires et les fibres de verre à usage spécial de type E et de type 475, qui sont classés cancérigènes possibles (C2 pour la classification européenne et catégorie 2B pour le CIRC), (Eniafe-Eveillard M.B., 2009) constatent que les données ne sont pas suffisantes pour classer les fibres de carbone comme substances cancérigènes. De ce fait, la plus grande vigilance s'impose compte tenu des latences des effets fibrosants et cancérigènes. Les auteurs ont par ailleurs identifiés quelques produits de fabrication des résines utilisées dans les matériaux composites qui sont mutagènes ou cancérigènes chez l'animal, ou possiblement cancérigènes chez l'homme.

2.3.3 Rapports d'expertise

(NOHSC, 2001) conclut en l'absence de donnée ou de preuve suffisante quant à la toxicité et la carcinogénicité des fibres de carbone/graphite chez l'homme. A noter que les études analysées

dans ce rapport, hormis celle de (Jones H.D., 1982), portent principalement sur des études animales.

2.3.4 Mémoire

(Forthoffer R.2002), dans sa synthèse concernant l'exposition aux fibres de carbone et la santé au travail, conclut que l'existence d'un risque cancérogène n'est pas évaluable dans l'état des données épidémiologiques disponibles. D'autres facteurs de risques, liés aux utilisations des fibres de carbone, sont par ailleurs signalés. Il s'agit notamment de l'exposition au bruit, relevée à l'occasion de visites d'entreprise. Ainsi, l'auteur décrit une ambiance bruyante à 77 dB(A), qui avoisine les 85 dB(A) près des machines, dans l'atelier de tressage d'une entreprise de fabrication de fourches de vélos performants en composite fibres/résine, en notant que les protections auditives ne sont pas préconisées. Il signale également le port de protection auditive dans un atelier d'assemblage de clubs de golf, lors des opérations de disquage et de meulage. L'ancienneté de ces expositions ainsi que l'existence d'une surveillance audiométrique ou celle de cas de surdité avérée ne sont pas indiquées. L'exposition au bruit est également signalée chez l'entreprise qui produit des fibres de carbone. Celle-ci est surtout le fait de la ventilation. Il n'y a pas plus de précision concernant ce risque dans cette entreprise (nombre de personnes exposées, port de protection...). Le travail sous contrainte thermique a été aussi identifié dans cette entreprise.

2.3.5 Congrès

Lors d'une communication à la société de médecine du travail et d'ergonomie de Bordeaux et de sa région le 24 mai 1991, (Font D.,1992) fait état des principaux risques professionnels théoriques et pratiques rencontrés du fait de fabrications de matériaux composites. Cette revue ne concerne pas spécifiquement les fibres de carbone. Il rapporte que l'assemblage des pièces par la technique du rivetage est à l'origine de surdités professionnelles, car les niveaux sonores lors de la pose de rivets sont élevés (bruit impulsionnel intermittent variant de 120 à 140 dB(A) suivant les rivets). L'auteur ne fournit pas de données chiffrées concernant les cas observés dans l'entreprise dont il a la charge. Il signale également que les peintures en particulier polyuréthanes peuvent être à l'origine de troubles hématologiques. Il attire aussi l'attention sur le risque incendie du fait notamment de la conductivité électrique des fibres.

2.3.6 Rapports techniques ou scientifiques

(Sylvain D.C.,1996) souligne la présence de MDA dans les résines polyimides, qui sont suspectés comme cancérogènes chez l'homme.

(Kasting C., 2000), dans une évaluation des risques d'une entreprise de maintenance de l'aéronautique, signalent également un niveau de bruit élevé dans les zones de ponçage et de frein au point que la communication était difficile, mais il ne mentionne pas de cas de surdité professionnelle. Il note cependant que la majorité des salariés portait des protections auditives.

Seuls (Troitskaya N.A., 2002) semblent indiquer des affections des yeux provoquées par les fibres de carbone à partir de PAN, de type photophobie, conjonctivites et autres, non argumentés. Les résultats de cette revue sont difficilement exploitables pour les raisons, parmi d'autres, déjà évoquées précédemment. Il a semblé nécessaire d'en faire état car ce sont ceux qui rapportent des atteintes ophtalmologiques qui ne sont pas exposées par ailleurs.

2.3.7 Autres

Des cas de coupures, de surdité ou d'exposition au bruit, ainsi que des affections péri-articulaires ont également été signalés par les médecins du travail des entreprises auditionnées.

2.4 Surveillance médicale des travailleurs exposés

Les études ci-après, sont citées dans l'ordre chronologique de leurs parutions.

Après avoir réalisé une revue des différentes substances et phases intervenant dans la fabrication des matériaux composites, dont les composites à base de fibres de carbone, (Franco G., Candura F.,1985) concluent en la nécessité d'un suivi médical attentif des travailleurs exposés, compte tenu du fait que certaines des résines époxydiques utilisées sont considérées comme ayant un potentiel cancérigène, et que les données sont encore insuffisantes pour d'autres composants. Cette prévention médicale fait appel à la connaissance du mode de pénétration des substances dans l'organisme. Un suivi particulier doit être apporté aux personnes ayant des antécédents familiaux de sensibilisation ou d'allergie. Les auteurs rappellent qu'il n'existe pas à ce jour d'indicateurs biologiques spécifiques des effets potentiels. De ce fait, la surveillance régulière des travailleurs, à la recherche de signes cliniques précoces, ainsi que l'expertise de leurs risques, est donc toujours d'actualité. Cette surveillance médicale régulière doit comporter des examens complémentaires sanguins (NFS) ou respiratoires fonctionnelles. Les auteurs ne précisent pas la fréquence de cette surveillance médicale.

(Doyle J.,1989) argumente le contenu et la forme d'une surveillance médicale au travail des personnes travaillant dans la réparation aéronautique sur des matériaux composites du plus grand dépôt de la marine, à North Island. Il réalise une revue des risques potentiels en vue de proposer un suivi médical des personnels, après une discussion des différentes stratégies de prévention médicale possible. Pour mémoire, les risques identifiés sur ce site sont : les résines époxydiques, avec comme effets connus des dermites de contact et allergiques et des conjonctivites ; les fibres de carbone/graphite avec les irritations cutanée et respiratoire, les dermites de contact, et comme effet possible un syndrome respiratoire interstitiel chronique ; et enfin le méthylène dianiline avec comme effets connus l'hépatite et les dermites de contacts, et comme effets suspectés le cancer du rein et/ou de la vessie. L'auteur précise que sur ce site, les résines phénoliques et poly  r  thanes ne sont pas utilisées. Il discute ensuite les différentes stratégies de prévention médicale, en rappelant les modalités et les objectifs de chacune. Il distingue la surveillance médicale, du suivi médical et des actions d'évaluation de situations ponctuelles. La surveillance médicale est réglementaire. Son but est le dépistage précoce d'une maladie à l'état infra-clinique. Il s'agit là d'une prévention secondaire. Selon (Ashford N.A.,1986) cité par l'auteur, elle est la plus utile dans certaines situations : quand les niveaux d'exposition définis réglementairement ne sont pas suffisants pour protéger la santé du salarié, ou si les mesures d'ambiances sont insuffisantes pour évaluer l'exposition (autres voies de pénétration que par inhalation par exemple) ou s'il s'agit d'un groupe à risque élevé. L'auteur présente les critères élargis proposés par (Halperin W.E., 1986) définissant les principes d'un suivi médical au travail : le dépistage précoce et le traitement d'une maladie, l'évaluation de l'adéquation entre les mesures de contrôle de l'exposition et autres moyens de prévention primaire, le dépistage d'un effet sanitaire pas encore constaté mais suspecté à partir des évaluations toxicologiques et d'autres études, le reclassement dans un poste adapté. Le suivi médical a donc pour objectif de repérer les effets sanitaires méconnus. A partir de cette discussion et de l'évaluation des risques, l'auteur propose une prévention médicale au travail, sur ce site, sur la base des considérants suivants : la fonction pulmonaire peut être réalisée et interprétées sur place, sans surcoût ; les fabricants de composites continueront à utiliser le MDA comme durcisseur et que cet usage va probablement croître ; l'utilisation des résines époxydiques ayant un potentiel de sensibilisation cutanée continuera indéfiniment ; le risque des émanations exothermiques des résines, même en autoclaves, persiste. Le suivi médical proposé est donc : les travailleurs sur composites exposés à des poussières ou des fibres respirables de plus de 0,3 mg/cm3 ou 2 f/cm3 doivent avoir un examen médical initial puis un suivi annuel portant sur les

yeux, le système respiratoire (y compris les muqueuses nasales) et la peau. Une exploration fonctionnelle respiratoire doit également être réalisée lors de l'examen initial, puis annuellement. Une radiographie thoracique doit aussi être réalisée lors du bilan initial pour éliminer une atteinte pulmonaire préexistante. Ces visites médicales sont l'occasion d'insister sur la protection de la peau. L'examen doit certifier l'absence de contre-indication au port de masque respiratoire. Les personnes au contact avec la MDA doivent faire l'objet d'un suivi médical comportant lors de l'examen initial puis périodique annuel un examen des yeux et de la peau ainsi que des fonctions hépatiques. L'auteur précise les niveaux d'exposition déclenchant cette surveillance médicale renforcée des personnes exposées au MDA. Cet examen médical annuel est aussi l'occasion pour le médecin du travail d'informer et de former sur les risques et de rappeler les mesures de prévention et d'hygiène, à travers un contact individuel qui peut également contribuer à prévenir le risque d'un syndrome psychogénique.

Dans leurs conclusions sur l'évaluation des expositions professionnelles et environnementales aux fibres de carbone (entre autres), le groupe d'expert de l'organisation mondiale de la santé (IPCS INCHEM, 1993) recommande que les populations considérées comme étant les plus exposées à des fibres respirables soient inscrites dans un programme de prévention médicale ciblé sur le système respiratoire, régulièrement examinées à la recherche de signes précoces d'effets sanitaires indésirables. Les experts ne précisent pas le contenu et la périodicité de ces examens.

Lors d'une communication à la société de médecine du travail et d'ergonomie de Bordeaux et de sa région le 24 mai 1991, Font (1992) fait part de son expérience quant aux mesures d'hygiène et de sécurité dans la mise en œuvre des matériaux composites en aéronautique. Il retrace les différentes phases de fabrication et les principaux risques théoriques et pratiques. A la lumière de ces informations, l'auteur recommande d'effectuer une surveillance médicale spéciale par exploration fonctionnelle répétée régulièrement pour le personnel exposé aux poussières, adaptée à chaque situation de travail suivant le stade de fabrication et les produits utilisés (solvants, colles...). L'auteur ne précise pas la fréquence des examens complémentaires.

(Bruze M., 1996) mentionnent que la majorité des candidatures pour un poste dans l'industrie aéronautique de personnes atopiques n'a volontairement pas été retenue. Ils n'expliquent pas dans quel cadre ses antécédents médicaux ont été retracés (examen médical d'embauche, questionnaire...). Pour mémoire, les auteurs avaient retrouvé une prévalence de 16,1% de dermatoses professionnelles chez les salariés du secteur d'assemblage utilisant de multiples substances chimiques. Ils justifient cette éviction préventive par le risque d'aggravation d'une dermatite irritative en cas de poursuite de l'exposition au facteur de risque, qui pourrait alors continuer à évoluer pour son propre compte même après éviction. De plus, les dermatites irritatives de contact sont considérées comme facilitant la sensibilisation.

(Forthoffer R. 2002) rapporte les pratiques médicales observées dans quatre entreprises françaises fabriquant ou utilisant des fibres de carbone. La première est spécialisée dans les ébauches de disques de freins en composite carbone/carbone. La surveillance médicale comporte une visite médicale annuelle comportant une spirométrie, et une radiophoto tous les 3 ans. La seconde fabrique des fourches de vélos performants en composites fibres/résines, avec une surveillance médicale de même nature (visite médicale et une spirométrie annuelles, et une radiographie tous les 3 ans). Il en est de même dans l'entreprise de production de fibres de carbone, avec une surveillance médicale renforcée comportant un examen clinique annuel, une spirométrie annuelle et une radiographie tous les trois ans. Dans cette entreprise, la radiophotographie a été abandonnée, bien que moins chère, car elle pose des problèmes d'interprétation. La périodicité de cette surveillance médicale est légèrement différente pour les salariés de l'atelier de montage de clubs de golf, avec un examen clinique annuel, une spirométrie biennale et une radiographie tous les 3 ans. Il conclut qu'en l'absence de renseignements plus précis sur la toxicité des fibres de carbone, la surveillance médicale devra rechercher une pathologie cutanée ou broncho-pulmonaire. Elle pourra inclure des épreuves fonctionnelles respiratoires et une radiographie du thorax souhaitables à l'embauche comme examens de référence et ensuite, selon un rythme à définir pendant et au-delà de la période d'exposition (par exemple tous les 2 ans). Il faut remarquer

que cette recommandation n'a rien de spécifique au regard des pratiques et surtout de la réglementation concernant l'amiante, mais n'est pas autrement argumentée.

En l'absence d'un texte réglementaire spécifique, (Petit Moussally S., 2002) préconisent un bilan de référence à l'embauche associant une radiographie pulmonaire standard de face et des explorations fonctionnelles respiratoires. Ils laissent au médecin du travail le soin d'apprécier la périodicité des examens ultérieurs, en fonction de l'empoussièrement des lieux de travail et des co-expositions, actuelles ou passées, à des nuisances présentant une toxicité respiratoire. Les auteurs rapportent les expériences de deux médecins du travail dans ce domaine. Le premier, dans une entreprise de fabrication de produits à base de fibres de carbone, réalise ce bilan systématique annuellement. Le second, dans une usine qui fabrique, entre autres, des pièces de revêtement extérieur pour l'aérospatiale et l'aviation civile, prescrit une radiographie pulmonaire annuelle aux opérateurs effectuant du perçage et du ponçage sur des matériaux à base de fibres de carbone. Il réalise également un bilan sanguin compte tenu des autres risques chimiques (sans autre précision).

Pour (Bourcier D., 2006), on doit se fonder sur le risque potentiel le plus élevé et prendre les mesures de protections correspondantes, quand on dispose d'informations incomplètes sur les risques. L'auteur développe les situations de risque mal identifié, comme celui de la pose et l'enlèvement répétés de bandes partiellement cuites de matériaux composites pouvant libérer des mélanges solvant-résine sous forme d'aérosols, qui ne seront pas convenablement mesurés par les méthodes s'appliquant aux émissions de vapeurs. Ainsi, le degré et le type de risque dépendent de la tâche et du stade de cuisson de la résine, les émissions de composants volatils peuvent être non négligeables... et le dégazage de produits de la dégradation des résines peut avoir lieu dans diverses opérations d'usinage qui produisent un échauffement à la surface du composite cuit... Ces produits de dégradation sont encore mal connus. L'auteur préconise la surveillance des paramètres biologiques qui peut compléter utilement les prélèvements d'ambiance lorsque les expositions varient fortement ou quand l'exposition cutanée peut être non négligeable. Dans cette synthèse sur les mesures de protection, dont la surveillance médicale, l'auteur présente des observations générales qui s'appliquent à tous les composites utilisés dans l'aéronautique, et non spécifiques des composites de carbone. Le point principal est celui de considérer le risque potentiel le plus élevé compte tenu de l'insuffisance des connaissances et de la nécessité d'une surveillance médicale ciblée sur ces risques.

(Eniafe-Eveillard M.B., 2009) rappellent les principes généraux de la surveillance médicale adaptée aux risques. Pour ce qui concerne les matériaux composites, ils conseillent de procéder à une surveillance cutanée et muqueuse des effets irritants et allergisants des résines d'une part, et une surveillance pulmonaire des particules inhalables par radiographies périodiques et épreuves fonctionnelles respiratoires d'autre part. La périodicité de ces examens n'est pas précisée.

Cette question relative au contenu et à la périodicité des examens n'a pas été toujours posée lors des auditions réalisées à l'occasion de cette expertise. Il s'agit le plus souvent d'une surveillance médicale renforcée, celle-ci pouvant aussi être justifiée par l'existence d'autres expositions, passées ou en cours.

3 Conclusion

Aucun de ces travaux ne présente une méthodologie ou une puissance suffisante pour répondre à la question posée (évaluer les risques sanitaires pour les travailleurs du domaine des composites de carbone). Ils peuvent être caractérisés comme étant de faible niveau de preuve scientifique.

4 Bibliographie

IPCS INCHEM (1993). Selected synthetic organic fibres (EHC 151, 1993).

NOHSC (2001). Chrysotile asbestos health assessment of alternatives.

Acciai M.C., Sertoli A., Gola M. et al. (2006). Occupational allergic contact dermatitis from carbon fibres impregnated with epoxy resin/curing agent matrix. *Ann. Ital. Dermatol. Allergol. Clin. Sper.*; 60(2):62-4.

Ameille J., Dalphin J.C., Descatha A. et al. (2006). [Occupational chronic obstructive pulmonary disease: a poorly understood disease]. *Rev. Mal. Respir.*; 23(4 Suppl):13S119-30.

Ashford N.A. (1986). Policy considerations for human monitoring in the workplace. *J Occup Med*; 28(8):563-8.

Bodenes A., Andre M., Dewitte J.D. et al. (2002). Un dysfonctionnement des cordes vocales d'origine professionnelle ? *Arch Mal Prof*; 63(2):87-90.

Bourcier D. (2006). Ch. 90 / Les mesures de protection et les effets sur la santé. *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*; III4p p. Genève: SafeWork Bibliothèque.

Bourcier D.R. (1989). Exposure evaluation of composite materials with emphasis on cured composite dust. *APPL. IND. HYG.*; 4(SPEC. ISS.):40-6.

Brochard P., Pairon J.C., Bignon J. (1995). Pénétration, déposition, clairance et biopersistance des fibres minérales. *Revue de Médecine du Travail*; XXII(1):31-8.

Bruze M., Edénholm M., Engström K. et al. (1996). Occupational dermatoses in a Swedish aircraft plant. *Contact Derm*; 34(5):336-40.

Doyle J. (1989). Suggested strategies in screening for health effects in personnel who work with composites. *APPL. IND. HYG.*; 4(SPEC. ISS.):64-7.

Dymova E.G., Belikov A.B., Murav'eva G.V. et al. (1988). [Hygienic evaluation of the working conditions in the manufacture of graphite goods]. *Gig Tr Prof Zabol*; 7):19-21.

Eedy D.J. (1996). Carbon-fibre-induced airborne irritant contact dermatitis. *Contact Derm*; 35(6):362-3.

Eniafe-Eveillard M.B., Lodde B., Sawicki B. et al. (2009). Matériaux composites. *Encyclopédie médico-chirurgicale*; 12p p. Paris: Elsevier Masson SAS. Pathologie professionnelle et de l'environnement.

Fediakina R.P. (1984). [Biological effect of dusts from carbon fibrous materials on the body (experimental data)]. *Gig Tr Prof Zabol*; 7):30-2.

Fediakina R.P., Martynova A.P., Babenko E.I. (1984). [Determination of the maximum permissible exposure level of dust from carbon fibrous materials in the air of a work area]. *Gig Tr Prof Zabol*; 10):51-3.

Font D. (1992). Hygiène et sécurité dans la mise en oeuvre des matériaux composites en aéronautique. *Arch Mal Prof*; 53(6):426-7.

Formisano J. (1989). Composite fiber field study: Evaluation of potential personnel exposures to carbon fibers during investigation of a military aircraft crash site. *APPL. IND. HYG.*; 4(SPEC. ISS.):54-6.

Forthoffer R. (2002). Exposition aux fibres de carbone et santé au travail. Université Joseph Fourier - Faculté de Médecine de Grenoble.

Franco G., Candura F. (1985). Production technology and use of composite materials in the aeronautics industry, risks and pathology in the manufacturing workers. *G Ital Med Lav*; 7(2-3):45-57.

- Géraut C., Tripodi D. (2006). Dermatoses professionnelles. Encyclopédie médico-chirurgicale; 30p p. Paris: Toxicologie - Pathologie Professionnelle.
- Gladkova E.V., Alekseev A.A., Esipov A.L. et al. (1988). [Prevalence of chronic background and precancerous diseases in the manufacture of graphite articles]. *Gig Tr Prof Zabol*; 8):21-4.
- Guidez B., Klerlein M. (2003). Effets des fibres de carbone sur la santé.
- Hackett J.P. (1999). Allergic contact dermatitis in American aircraft manufacture. *Am. J. Contact Dermatitis*; 10(3):157-66.
- Halperin W.E., Ratcliffe J., Frazier T.M. et al. (1986). Medical screening in the workplace: proposed principles. *J Occup Med*; 28(8):547-52.
- ICF Inc. (1986). Durable fibre exposure assessment. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, Office of Pesticides and Toxic Substances.
- Jolanki R., Tarvainen K., Tatar T. et al. (1996). Occupational dermatoses from exposure to epoxy resin compounds in a ski factory. *Contact Derm*; 34(6):390-6.
- Jones H.D., Jones T.R., Lyle W.H. (1982). Carbon fibre: results of a survey of process workers and their environment in a factory producing continuous filament. *Ann Occup Hyg*; 26(1-4):861-7.
- JT. (1999). Essais de freinage. Exposition aux poussières de carbone. Travail et sécurité; 58448 p.
- Kanerva L., Jolanki R., Estlander T. et al. (2000). Airborne occupational allergic contact dermatitis from triglycidyl-p-aminophenol and tetraglycidyl-4,4'-methylene dianiline in preimpregnated epoxy products in the aircraft industry. *Dermatology (Basel)*; 201(1):29-33.
- Kasting C., McCullough J., Kiefer M. (2000). U.S. Airway/Charlotte Aircraft Support Center, Charlotte, North Carolina. NIOSH. 13 p.
- Lok S.M., Troitskaia N.A., Anton'ev A.A. (1987). [Carbon fibers as a cause of occupational dermatoconioses]. *Vestn. Dermatol. Venerol.*; 10):33-6.
- Mathias C.G.T. (1987). Allergic contact dermatitis from a nonbisphenol A epoxy in a graphite fiber reinforced epoxy laminate. *J. Occup. Med.*; 29(9):754-5.
- Maxim L.D., Galvin J.B., Niebo R. et al. (2006). Occupational exposure to carbon/coke fibers in plants that produce green or calcined petroleum coke and potential health effects: 1. Fiber characteristics. *Inhal. Toxicol.*; 18(1):1-16.
- Minamoto K., Nagano M., Inaoka T. et al. (2002). Occupational dermatoses among fibreglass-reinforced plastics factory workers. *Contact Derm*; 46(6):339-47.
- Minciullo P.L., Patafi M., Ferlazzo B. et al. (2004). Contact dermatitis from a fishing rod. *Contact Derm*; 50(5):322.
- Petit Moussally S., Le Bacle C., Vincent R. et al. (2002). Les fibres de carbone et de graphite. Eléments pour une évaluation du risque. *DMT*; 92(353-68.
- Sylvain D.C. (1996). New Hampshire Ball Bearing, Astro Division, Laconia, New Hampshire. NIOSH. 14 p.
- Troitskaia N.A. (1988). Hygienic assessment of working conditions in the manufacture of carbon fibers based on polyacrylonitrile. *Gig Sanit*; 4):21-3.
- Troitskaia N.A., Velichkovski-j B.T., Kogan F.M. et al. (1984). [Comparative fibrogenicity of carbon fibers and asbestos]. *Gig. Sanit.*; 6):18-20.

Troitskaya N.A., Kuzmin S.V., Velichlovsky B.T. (2002). State of the art about possible effects of carbon fibres on human body. Yekaterinburg: Ural Regional Centre for Environmental Epidemiology.

Valic F., Zuskin E. (1977). Respiratory-function changes in textile workers exposed to synthetic fibers. Arch. Environ. Health; 32(6):283-7.

Vigan M. (2005). Epidemiology of contact sensitization to metals. Ann. Dermatol. Venereol.; 132(6-7 I):571-5.

Annexe 9 : Valeurs limites d'exposition professionnelle des substances identifiées, d'après la base de données Gestis¹⁵

Dénomination (synonymes)	N° CAS	VLEP-8h	VLCT
3,6-diazaoctane-1,8-diamine (Triéthylènetétramine)	112-24-3	Suède : 6 mg/m ³	12 mg/m ³
Diuron 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthyl-urée	330-54-1	France : 10 mg/m ³	/
2-méthoxyéthanol (Ether monométhylique d'éthylène-glycol) (Méthylglycol)	109-86-4	France : 16 mg/m ³	/
Méthanol	67-56-1	France : 260 mg/m ³	/
Acétone (Propane-2-one) (Propanone)	67-64-1	France : 1210 mg/m ³	/
Butanone (Méthyléthylcétone)	78-93-3	France : 600 mg/m ³	/
Trioxyde de d'antimoine (Trioxyde d'antimoine)	1309-64-4	OSHA, Royaume-Uni, Québec : 0,5 mg/m ³	/
Phénol	108-95-2	France : 7,8 mg/m ³	/
Formaldéhyde	50-00-0	France : 0,5 ppm (0,62 mg/m ³) Afsset, 2008 : 0,25 mg/m ³	1 ppm (1,2 mg/m ³) Afsset, 2008 : 0,5 mg/m ³
Dichlorométhane (Chlorure de méthylène)	75-09-2	France : 180 mg/m ³	350 mg/m ³
Epichlorhydrine (1-chloro-2,3-époxypropane)	106-89-8	Royaume-Uni, Pays-Bas : 1,9 mg/m ³ Etats-Unis (OSHA) : 19 mg/m ³	Royaume-Uni : 5,8 mg/m ³
Bisphénol A (4,4'-isopropylidènediphénol)	80-05-7	Allemagne : 5 mg/m ³ (aérosol inhalable)	Allemagne : 5 mg/m ³ (aérosol inhalable)

¹⁵ http://www.dguv.de/bgia/en/gestis/limit_values/index.jsp, site consulté le 30/10/09.