



**Mesurage de l'exposition à quelques métaux durant le démantèlement
d'appareils électriques et électroniques**

Jean-Paul Barbieux, Roger Grosjean, Steve Vandavelde et Gianpaolo Vona

1. Introduction

Les appareils électriques et électroniques arrivent au stade de déchet lorsqu'ils ont atteint la fin de leur vie utile. Chaque Européen produirait par année en moyenne 14 kg de ces déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE).

Vu le fait que certaines pièces peuvent contenir des substances dangereuses pour l'environnement (comme le plomb, le cadmium, le mercure, les PCB's, les retardateurs de flammes contenant du brome,) et certains éléments (comme le cuivre, l'aluminium, les métaux précieux,) et vu également que certaines pièces peuvent être recyclées, il existe depuis plusieurs années des circuits qui permettent aux citoyens et aux entreprises de se débarrasser d'une façon responsable de leurs appareillages électroniques et électriques.

Ainsi il existe en Belgique le système RECUPEL (www.recupel.be) et l'évacuation par les parcs à conteneurs.

D'un point de vue hygiène du travail se pose la question de l'exposition durant les activités de démantèlement.

Ces activités peuvent impliquer des opérations très simples comme le tri manuel et l'évacuation d'objets qui ne devraient pas se trouver dans le flux de déchets concerné (comme par exemple les jouets), le découpage de fils électriques, l'enlèvement de condensateurs (présence éventuelle des PCB's), l'enlèvement d'appareils dans lesquels pourrait se trouver de l'amiante (grille pains, vieux fers à repasser,), l'enlèvement de batteries et de cartouches d'imprimantes, jusqu'au démantèlement complet et au broyage de l'appareil.

Selon le stade de démantèlement, les pièces vont vers une autre entreprise de démantèlement ou vers une usine où se fait la récupération et le recyclage proprement dits.

2. But de l'enquête

Le but de l'enquête est de déterminer l'exposition par inhalation de quelques métaux des travailleurs effectuant des activités typiques de démantèlement.

L'enquête ne visait pas l'exposition aux PCB's, à l'amiante ou aux retardateurs de flammes.

Cette campagne du laboratoire de toxicologie industrielle du SPF Emploi, Travail et Concertation Sociale s'est déroulée entre août 2006 et juin 2007.

3. Méthode

La sélection des entreprises s'est faite au moyen de listes fournies par RECUPEL et par l'OVAM (société publique flamande pour les déchets). Un certain nombre d'entreprises ont été visitées et cinq entreprises ont été retenues pour y effectuer des mesurages de l'exposition. Ces cinq entreprises devraient permettre d'obtenir une vue représentative du secteur.

Lors des visites préliminaires, les expositions possibles et les facteurs liés aux lieux de travail (activités, configuration des lieux de travail,) ont été examinés et une sélection des travailleurs pour les mesurages a été faite. Le nombre de travailleurs pour les mesurages personnels variait de cinq à huit. Dans certains cas, des prélèvements stationnaires ont été effectués à des endroits critiques.

Les prélèvements ont surtout été effectués de façon personnelle: un porte-filtre contenant un filtre à membrane, qui collectait la fraction inhalable selon la EN 481 (comme un porte filtre CIS) a été placé dans la zone respiratoire. Afin d'augmenter le confort pour le porteur, l'équipement a été attaché à une ceinture.

Dans un certain nombre de cas, une détermination gravimétrique a été effectuée : pesée du filtre avant et après l'exposition. Le filtre a été mis en solution dans de l'acide nitrique à 65 %. La concentration des éléments a été déterminée par spectrométrie d'émission atomique dans un plasma par induction couplée, ICP-OES. Par série de mesurages, un filtre de référence du STAMI (institut public norvégien pour l'hygiène du travail) a été analysé.

Pour la détermination du mercure, des tubes d'adsorption Hydrar ont été utilisés. Le mercure absorbé a été déterminé avec une technique de «vapeur froide » par ICP-OES.

Lors du démantèlement de réfrigérateurs, le liquide de réfrigération doit être récupéré. Les modèles plus récents peuvent contenir des liquides très facilement inflammables.

Pour des raisons de sécurité il est nécessaire de faire une séparation stricte entre les lignes avec des liquides de réfrigération non – inflammables et celles avec les liquides très facilement inflammables. Dans certains cas les substances organiques qui peuvent se libérer durant les processus de démantèlement ont été identifiées. Le prélèvement s'est fait par diffusion, les substances collectées ont été identifiées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Les directions régionales du Contrôle du Bien-être au Travail ont reçu un rapport individuel pour chaque entreprise située dans leur direction.

Ce rapport global donne, lui, un aperçu de tous les résultats.

Tous les résultats sont exprimés en $\mu\text{g par m}^3$, sauf indication contraire.

Les valeurs précédées par un « < » ont été obtenues par calcul de la limite de quantification.

4. Résultats

Il est renvoyé à l'annexe pour l'identification des éléments.

4.1. Entreprise A.

Cette entreprise travaille directement pour certains clients industriels sur une base de «business to business».

Ceci implique que parfois des lots importants provenant d'un seul client peuvent être traités. Cette situation diffère de l'approvisionnement par les parcs à conteneurs et le commerce de détail. Il est possible que des appareils qui n'ont jamais été utilisés soient traités.

Exemples d'activités: enlèvement de l'emballage et démantèlement de marchandises (sortir de l'emballage, collecte de manuels, couper les fils, enlèvement de condensateurs et batteries), le démantèlement de moniteurs sans broyage du verre, démantèlement de gros appareils comme des photocopieuses.

Etendue pour les particules inhalables: de 0,72 à 1,63 mg par m^3 .

	Be	Hg	Y	Cd	Cr	Ni
Etendue en $\mu\text{g par m}^3$	0,01	0,001- 0,035	0,355- 1,117	0,087- 0,180	0,426- 0,563	0,276- 0,767

L' Yttrium Y peut se trouver dans les tubes cathodiques de moniteurs et de téléviseurs..

4.2 Entreprise B

Dans cette entreprise on traite notamment des frigos, des téléviseurs et des moniteurs. Le verre des tubes cathodiques est broyé et lavé.

Des matériaux expansés contenant des agents facilement inflammables tels que le pentane sont traités séparément.

Les pièces en métal sont broyées.

	Hg	Be	Cd	Ni	Cr	Y
Etendue en µg par m ³	< 0,43 - < 0,75	< 0,01- < 0,02	0,83 - 6,85	0,72 - 2,09	0,56 - 1,43	6,41 - 146,69

	Co	Fe	Pb	Mn	Zn	Cu
Etendue en µg par m ³	0,05 - 0,52	133,70 - 443,63	15,07- 46,46	1,08 -3,71	41,27- 232,63	3,26- 17,24

Au poste de vidange pour les appareils blancs, le dichlorodifluorométhane (R12) et le cyclopentane ont été identifiés.

4.2. Entreprise C

Dans cette entreprise une large gamme d'appareils ménagers est démantelée: des appareils blancs comme des frigos et des congélateurs, des appareils bruns (téléviseurs, aspirateurs, ...) Les différentes pièces ne comportant pas de risques sont broyées et séparées par après en différentes fractions.

Etendue des particules inhalables: de 0,77 jusque 2,62 mg par m³.

	Pb	Be	Y	Cd	Cr	Hg	Ni
Etendue en µg par m ³	2,6 - 53,2-	< 0,02	< 0,01	0,3 – 0,5	0,7 – 0,9	< 0,51	1,0 - 2,9

A la ligne de démantèlement pour les frigos, le trichlorofluorométhane (R11) et le dichlorodifluorométhane (R12) ont été identifiés.

4.4 Entreprise D

Dans cette entreprise, ne se fait qu'un démantèlement limité d'appareils bruns et d'ordinateurs. Les pièces démontées sont traitées ailleurs.

	Pb	Be	Y	Cd	Cr	Hg	Ni
Etendue en µg par m ³	1,7- 11,2	< 0,01	< 0,002	< 0,01	0,2– 1,4	< 0,9	0,7 - 4,5

Etendue des particules inhalables: de 1,60 jusqu'à 8,15 mg par m³. (Valeur la plus haute auprès du chauffeur de l'élève à fourche).

4.5 Entreprise E

Dans cette entreprise, on démantèle de petits appareils électriques, des moniteurs et des postes de télévision.

	Hg	Be	Cd	Ni	Cr	Y
Etendue en µg par m ³	< 1,6	< 0,006	0 – 2,3	< 0,03	0,1- 1,0	< 1,01

	Co	Fe	Pb	Mn	Zn	Cu
Etendue en µg par m ³	< 0,03 – 0,6	22 - 216	< 1,4 – 54,2	1,0 – 6,7	4,2- 123,1	0,9 – 42,9

Etendue des particules inhalables: de 1,1 à 9,8 mg par m³.

5. Mesurages de la concentration de vapeurs de mercure.

Les concentrations reprises dans les tableaux précédents se rapportent au mercure dans la fraction sous forme de particules, collectées sur un filtre.

Pour la vapeur de mercure toutes les concentrations se situaient entre 0,2 et 0,4 µg par m³.

6. Valeurs limites d'exposition.

Les valeurs limites suivantes sont d'application (voir annexe I du Chapitre I du Titre V du Codex).

Toutes les valeurs limites sont exprimées en **mg/m³** et se rapportent à la fraction inhalable selon la EN 481.

Béryllium Be: 0,002

Mercure Hg (inorganique et métallique) : **0,025**

Yttrium Y (métal en composés de -): **1**

Cadmium Cd (particules inhalables): **0,01**

Chrome Cr (métal et composés inorganiques à l'exception des composés du chrome VI): **0,5**

Nickel Ni (composés insolubles de -): **1**

Cobalt Co (poussières et fumées): **0,02**

Fer Fe (la concentration mesurée n'est pas de la "fumée"): **5**

Plomb Pb (poussières et fumées inorganiques) : **0,15**

Manganèse Mn (composés de -) : **0,2**

Zinc Zn (poussières d'oxyde de -) : **10**

Cuivre Cu (poussières et brouillard) : **1**

Valeur générique pour les particules non-spécifiées ailleurs : 10 (fraction inhalable).

7. Constatations et recommandations.

A quelques très rares exceptions près, il n'y a jamais eu de mesurages de l'exposition dans les entreprises visitées.

Une pareille constatation a également été faite durant les campagnes fumées de soudure et styrène.

La façon dont l'employeur peut démontrer qu'il gère de manière suffisante les risques sans ces mesurages et comment il peut organiser de manière efficace la surveillance de santé n'est pas claire.

La surveillance de santé doit se baser sur l'analyse des risques.

Les résultats de nos mesurages sont comparables à ceux de mesurages effectués en Allemagne.

Les valeurs mesurées ne représentent qu'une fraction minime des concentrations des valeurs limites de l'exposition professionnelle à l'exception du plomb et du cadmium.

Les activités de démantèlement provoquent de l'émanation de poussières. Ceci implique que l'ingestion suite à un manque d'hygiène (nettoyage insuffisant des mains et du visage avant le repas, manger avec des vêtements souillés) peut donner une contribution importante à la charge corporelle totale.

Le mercure reste un point d'attention à certains endroits : des lampes TL, des lampes économiques et certains composants électroniques peuvent libérer des particules contenant du mercure lors de la casse ou du broyage.

Des mesurages réguliers de la teneur en mercure dans l'air (aussi bien dans la phase vapeur que dans celle particulaire) à des endroits critiques sont nécessaires pour déceler et remédier à une contamination éventuelle par le mercure.

Remerciements

Les conseillers en prévention et les responsables de la production des entreprises sélectionnées sont remerciés pour l'organisation pratique des mesurages.

L'enthousiasme des travailleurs qui ont porté les pompes durant les mesurages a été fortement apprécié.

Notre collaborateur Claude Bourdauduc a apporté un bon soutien durant les mesurages.

Littérature

Länderausschuss für Arbeitsschutz und Sicherheitstechnik (LASI) LV 27: Umgang mit Gefahrstoffen bei der manuellen Zerlegung von Bildschirm- und anderen Elektrogeräten April 2002

Stoffbelastung beim Elektronikschrott-Recycling M. Hanke, Ch. Ihrig, D.F. Ihrig
Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin – Gefährliche
Arbeitsstoffe- GA 56 Dortmund- Berlin 2001

Bruxelles, juin 2008

De plus amples informations sur ce rapport peuvent être obtenues auprès de :

Roger Grosjean Tel. + 32 2 208 3779
SPF ETCS WTC III
Avenue Simon Bolivar30 Boîte 6
B 1000 Bruxelles
roger.grosjean@emploi.belgique.be

Annexe : substances dangereuses qui peuvent être présentes dans les DEEE

Les substances peuvent être classées dans différentes catégories de **danger** sur base de leurs propriétés physico-chimiques (éco)toxicologiques **intrinsèques**.

La simple présence d'une substance dangereuse n'implique pas automatiquement la présence d'un **risque**.

Le risque est lié à la probabilité avec laquelle la substance peut faire manifester ses propriétés potentiellement dangereuses. La voie d'exposition est le critère crucial.

Dans le milieu du travail, les voies d'exposition suivantes sont importantes:

- **L'inhalation:** la fraction inhalable est la fraction qui peut pénétrer la tête du fait de respirer par le nez et la bouche. La fraction inhalable est souvent la plus importante du point de vue biologique dans le milieu du travail. En route pour les alvéoles pulmonaires, les plus grandes particules sont enlevées du flot d'air. Elles peuvent souvent être évacuées par la voie digestive.
- **Exposition par la peau:** dans le cadre du problème qui nous occupe, la peau est surtout importante comme voie indirecte d'exposition par l'ingestion. Les particules déposées sur la peau de la figure (les lèvres et les environs de la bouche) peuvent, certainement dans le cas d'une mauvaise hygiène, être ingérées et se retrouver dans le tractus digestif. Il est connu que dans le cas de l'exposition à des particules contenant des métaux, l'ingestion du fait d'une hygiène insuffisante peut apporter une contribution importante à la charge corporelle totale. L'absorption directe de métaux par la peau est plutôt rare, mais a quand-même été décrite pour quelques métaux comme le cobalt. Des estimations de l'exposition par la peau ne sont pas chose simple, sont difficiles à interpréter et ne sont effectuées que très rarement.
- **Ingestion:** dans le milieu du travail uniquement la conséquence d'incidents ou d'une mauvaise hygiène.

Les composés aromatiques azo peuvent se trouver dans des displays à cristaux liquides (LCD). Certains de ces composés azo sont classés comme cancérogènes pour l'homme. L'absorption par inhalation est très peu probable. Le contact avec la peau doit être évité.

Le plomb Pb se trouve dans le verre des tubes cathodiques. Le plomb peut être présent dans la soudure. Les composés du plomb peuvent nuire au développement de l'embryon humain et pourraient avoir une influence négative sur la fécondité. Les composés du plomb peuvent s'accumuler dans le corps humain. Des expositions importantes peuvent provoquer des lésions au rein, des troubles neurologiques et freiner la production des globules rouges du sang.

Le cadmium Cd peut être présent dans des batteries, certaines soudures, certains alliages et sous la forme de sulfure de cadmium dans la couche fluorescente à l'intérieur du verre de front des tubes cathodiques. Le cadmium et certains de ses composés sont classés comme cancérogènes et toxiques par inhalation et ingestion. Les composés du cadmium peuvent être accumulés durant très longtemps dans le corps. L'organe cible le plus important est le rein.

Le béryllium Be peut être présent dans certains alliages. Le béryllium peut être sensibilisant et provoquer des affections cutanées et le cancer du poumon.

Le cobalt Co peut être présent dans des pigments, certaines laques et certains alliages. Le cobalt peut être sensibilisant, provoquer une fibrose pulmonaire et des effets cardiovasculaires. Certains composés du cobalt peuvent provoquer le cancer.

Le nickel Ni peut être présent dans des plaques conductrices, des éléments thermiques, des batteries. Le nickel peut être sensibilisant.

Le manganèse Mn peut être présent dans de nombreux alliages. Le manganèse peut provoquer des affections neurologiques après une exposition de longue durée.

Le mercure Hg peut être présent dans certains connecteurs et dans des tubes fluorescents. Le mercure peut être accumulé dans le corps et provoquer des affections neurologiques.

L'yttrium Y peut être présent dans la couche luminescente des tubes cathodiques. Les composés de l'yttrium sont irritants pour les yeux et les voies respiratoires.