

Ex: 8

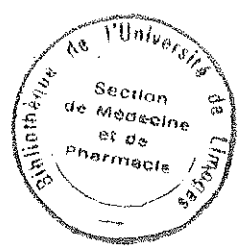
S.P.A.P: 367 69

UNIVERSITE DE LIMOGES  
FACULTE DE PHARMACIE

ANNEE 1992

THESE N° 329

LES RISQUES TOXIQUES CHIMIQUES RENCONTRES  
LORS DE LA PREPARATION ET DE L'UTILISATION  
DES MATERIAUX NECESSAIRES A LA FABRICATION  
DE LA PORCELAINE A LIMOGES.



T H E S E  
POUR LE DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement le : 23 Mars 1992

PAR

Marie-Pierre SEAUX

Née le 08 Octobre 1966 à TULLE (Corrèze)

EXAMINATEURS DE LA THESE

- Monsieur Le Professeur GALEN..... - Président
- Monsieur Le Professeur BONNAUD..... - Juge
- Monsieur Le Docteur SERIZAY..... - Juge
- Monsieur LACHATRE..... - Juge

# U N I V E R S I T E D E L I M O G E S

## F A C U L T E D E P H A R M A C I E

- DOYEN DE LA FACULTE : Monsieur le Professeur **RABY**
- ASSESSEURS : Monsieur le Professeur **GHESTEM** (1er Assesseur)  
Monsieur **DREYFUSS**, Maître de Conférences (2ème Assesseur)

### PERSONNEL ENSEIGNANT

#### \* PROFESSEUR DES UNIVERSITES

BENEYTOUT Jean-Louis	Biochimie
BERNARD Michel	Physique-Biophysique
BOSGIRAUD Claudine	Microbiologie
BROSSARD Claude	Pharmacotechnie
BUXERAUD Jacques	Chimie Organique, Chimie Thérapeutique
CHULIA Albert	Pharmacognosie
CHULIA Dominique	Pharmacotechnie
DELAGE Christiane	Chimie Générale et Minérale
GALEN François Xavier	Physiologie
GHESTEM Axel	Botanique et Cryptogamie
GUICHARD Claude	Toxicologie
HABRIOUX Gérard	Biochimie
LEFORT DES YLOUSES Daniel	Pharmacie galénique
NICOLAS Jean Albert	Bactériologie et Virologie, Parasitologie
OUDART Nicole	Pharmacodynamie
PENICAUT Bernard	Chimie Analytique et Bromatologie
RABY Claude	Pharmacie Chimique et Chimie Organique
TIXIER Marie	Biochimie

### SECRETAIRE GENERAL DE LA FACULTE - CHEF DES SERVICES ADMINISTRATIFS

POMMARET Maryse

**A Monsieur Le Professeur GALEN**

Professeur de Physiologie à la Faculté  
de Pharmacie de Limoges.

Vous m'avez proposé le sujet de cette  
thèse et aidé lors de sa mise en forme.  
Vous avez en plus accepté la présidence  
de ce jury.

Veillez trouver ici l'expression  
de ma reconnaissance et mes sincères  
remerciements.

**A Monsieur Le Professeur BONNAUD**

Doyen de la Faculté de Médecine de  
Limoges.

Vous avez accepté de participer à ce  
jury alors que vous avez été appelé en  
dernière minute.

C'est un grand honneur pour moi et je  
vous en remercie vivement.

**A Monsieur le Docteur SERIZAY**

Médecin du travail.

Vous êtes à l'origine de ce travail.

Vous avez participé activement à sa réalisation

Vous m'avez fait bénéficier de votre expérience

et vous m'avez toujours accueillie chaleureusement.

Recevez ici mes plus vifs remerciements.

**A Monsieur LACHATRE**

Maître de Conférences de toxicologie à  
la Faculté de Limoges.

Je vous remercie très sincèrement  
d'avoir accepté de venir juger cette  
thèse.

**A Madame le Docteur CRANSAC**

**A Monsieur le Docteur FILLOUX**

Vous m'avez introduite dans le monde des  
porcelainiers et gentiment fourni les infor-  
mations que vous possédiez.

Je vous remercie de votre disponibilité et  
de votre sympathie.

**A Monsieur Le Professeur GUICHARD**

**A Monsieur Le Professeur DUMOND**

Vous aviez accepté tous les deux de  
participer à ce jury de thèse,  
malheureusement vous ne pourrez être  
présents.

Soyez remerciés de l'intérêt que vous  
aviez bien voulu porter à mon travail.



Je remercie les directeurs des entreprises  
de porcelaine qui m'ont ouvert les portes  
de leurs usines ; les ingénieurs et les  
techniciens qui m'ont reçue avec gentillesse  
et qui m'ont fourni de nombreux renseignements.

## INTRODUCTION

### I. PREPARATION DES MATIERES INTERMEDIAIRES:

#### A. TECHNOLOGIE : INITIATION ET LEXIQUE.

##### A-1- PREPARATION DES PATES.

- A-1-1- MATIERES PREMIERES UTILISEES.
- A-1-2- TECHNIQUE.
- A-1-3- FABRICATION DE L'EMAIL.

##### A-2- FABRICATION DES PRODUITS POUR DECORATION.

- A-2-1- LES COLORANTS.
  - a) Définition.
  - b) Matières premières utilisées.
  - c) Toxicité.
- A-2-2- LES FRITTES.
  - a) Définition.
  - b) Matières premières utilisées.
  - c) Procédés de fabrication.
  - d) Risque toxique.
- A-2-3- LES METAUX PRECIEUX.
  - a) Définition.
  - b) Matières premières utilisées.
  - c) Procédés de fabrication.
  - d) Risque toxique.

##### A-2-4- LES MEDIUMS.

##### A-3- PREPARATION DES DECALCOMANIES.

- A-3-1- DEFINITION.
- A-3-2- TECHNIQUES DE FABRICATION.
- A-3-3- MATIERES PREMIERES UTILISEES ET RISQUE TOXIQUE.

##### A-4- PREPARATION DES MOULES.

- A-4-1- L'ERE DU PLATRE.
  - a) Technique.
  - b) Produits utilisés.
- A-4-2- L'ERE DES RESINES.
  - A-4-2-1- Les résines epoxy.
    - a) Définition.
    - b) Synthèse des résines epoxy.
    - c) Produits utilisés.
  - A-4-2-2- Les polyuréthanes.
    - a) Définition.
    - b) Synthèse.
    - c) Produits utilisés.
  - A-4-2-3- Les métacrylates.
  - A-4-2-4- Les silicones.
  - A-4-2-5- Les adjuvants utilisés dans la fabrication des résines.

B. LES AGENTS EN CAUSE.

B-1- LES POUSSIÈRES MINÉRALES.

B-1-1- LA SILICE ET LA SILICOSE.

B-1-2- POUSSIÈRES MINÉRALES TROUVÉES.

- a) Les argiles.
- b) Le kaolin.
- c) Les feldspaths.
- d) Les alumines.
- e) Les chamottes.
- f) Le corindon.
- g) La cristobalite.
- h) La pyrophyllite.
- i) Le quartz.
- j) Les dérivés inorganiques du fluor.
- k) Le talc.
- l) Le zircon.
- m) Le carbonate de baryum.
- n) Le carbonate de sodium.
- o) Le carbonate de calcium.

B-2- AUTRES COMPOSÉS MINÉRAUX.

B-2-1- L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

B-2-2- L'ACIDE FLUORHYDRIQUE.

B-2-3- L'ACIDE NITRIQUE.

B-3- LES MÉTAUX.

B-3-1- LE PLOMB.

B-3-2- LE CADMIUM.

B-3-3- L'ANTIMOINE.

B-3-4- LE CHROME.

B-3-5- LE COBALT.

B-3-6- LE FER.

B-3-7- LE NICKEL.

B-3-8- LE BORE.

B-3-9- LE ZIRCONIUM.

B-3-10- L'ALUMINIUM.

B-3-11- LE MANGANESE.

B-3-12- L'OR.

B-3-13- LE CUIVRE.

B-3-14- L'ÉTAIN.

B-3-15- LE ZINC.

B-3-16- LE VANADIUM.

B-3-17- LE SÉLENIUM.

B-3-18- LE PLATINE.

B-3-19- LE PALLADIUM.

B-3-20- LE STRONTIUM.

B-3-21- LE TITANE.

B-3-22- LE BARYUM.

B-3-23- L'INDIUM.

B-3-24- LE MERCURE.

- B-4- LES SOLVANTS.
  - B-4-1- LES ESSENCES ET DERIVES A BASE D'HYDROCARBURES NON SUBSTITUES.
    - B-4-1-1- L'essence de térébenthine.
    - B-4-1-2- Les essences naturelles : citronnelle, romarin, lavande.
    - B-4-1-3- La colphane.
    - B-4-1-4- Le white-spirit.
  - B-4-2- LES HYDROCARBURES AROMATIQUES NON HALOGENES.
    - a) Les différents composés : toluène, xylènes, triméthylbenzène, isopropybenzène.
    - b) Absorption et métabolisme.
    - c) Symptomatologie.
    - d) Valeurs limites.
    - e) Indemnisation.
  - B-4-3- LES HYDROCARBURES HALOGENES.
    - B-4-3-1- Les solvants aliphatiques chlorés.  
Chlorure de méthylène.  
Chloroforme.  
Méthychloroforme.  
Trichloréthylène.
    - B-4-3-2- Les hydrocarbures aromatiques.  
Monochlorobenzène.  
Dichlorobenzène.
  - B-4-4- LES DERIVES AMINES ET NITRES.
    - B-4-4-1- Les dérivés aminés aromatiques.  
Mononitrobenzène.  
Paradinitrobenzène.
    - B-4-4-2- Les amines aliphatiques et aromatiques.
  - B-4-5- LES ALCOOLS.
    - B-4-5-1- Monoalcools aliphatiques.
      - a) Méthanol.
      - b) Ethanol.
      - c) Propanol et isopropanol.
      - d) Butanol.
    - B-4-5-2- Monoalcools cycliques.
      - a) Cyclohexanol.
      - b) Méthylcyclohexanol.
    - B-4-5-3- Monoalcools aromatiques : alcool benzylique.
  - B-4-6- LES GLYCOLS ET LEURS DERIVES.
    - a) Les glycols : Triéthylène glycol.  
Polyéthylène glycol.  
Propylène glycol.  
Hexylène glycol.
    - b) Les éthers de glycol : Ethyglycol.  
Buthyglycol.  
Méthylpropylène glycol.

B-4-7- LES CETONES.

Acétone.  
Diacétone alcool.  
Cyclohexanone.  
Isophorone.

B-4-8- LES ALDEHYDES.

Formol.  
Benzaldéhyde.

B-4-9- LES ACIDES ANHYDRIDES ET ESTERS.

Acide acétique.  
Anhydride phtalique.  
Esters : acétate de butyle.  
          lactate d'éthyle.  
          phtalate de butyle.

B-5- LES RESINES.

B-5-1- Les résines epoxy.

- a) Principaux composés epoxy.  
epichlorhydine  
diglycidylther.  
phénylglycidyléther  
bisphénol A  
1 epoxyéthyl 3,4 epoxycyclohexane
- b) Toxicité générale des composés epoxy.
- c) mécanisme d'action.
- d) Toxicités particulières.
- e) Indemnisation.

B-5-2- Les durcisseurs employés avec les résines epoxy.

- a) Principaux composés utilisés.  
-polyamines aliphatiques: diéthylène diamine  
                                  triéthylène tétramine  
                                  tétraéthylène pentamine  
                                  triméthylhexaméthylène  
                                  diamine  
                                  méthylène diamine

-amines aromatiques: MDA  
                                  MOCA

- b) Toxicité générale.
- c) Toxicités particulières.
- d) Valeurs limites.
- e) Indemnisation.

B-5-3- Les isocyanates.

- a) Principaux isocyanates employés.
- b) Toxicité du TDI.
- c) Valeurs limites.
- d) Indemnisation.

B-5-4- Les métacrylates.

B-5-5- Les substances auxiliaires retrouvées dans la fabrication des résines.

- B-5-5-1- Le phénol.
- B-5-5-2- Le phtalate de butyle.
- B-5-5-3- Le peroxyde de benzoyle.
- B-5-5-4- Les charges inertes.

B-5-5-5- Les solvants organiques.

**II. UTILISATION DES MATIERES INTERMEDIAIRES  
ET FABRICATION DE PORCELAINE.**

**A. TECHNOLOGIE: LES DIFFERENTES ETAPES DE LA  
FABRICATION.**

**A-1- FABRICATION PROPREMENT DITE: UTILISATION DES  
PATES ET DES MOULES.**

- A-1-1- FACONNAGE
- A-1-2- GARNISSAGE
- A-1-3- PREMIERE CUISSON
- A-1-4- EMAILLAGE
- A-1-5- ENGAZETTAGE
- A-1-6- SECONDE CUISSON
- A-1-7- CHOIX ET FINITION

**A-2- DECORATION; UTILISATION DE COULEURS ET DECALCOMA-  
NIES:**

- A-2-1- DECORATION AU PINCEAU
- A-2-2- DECALCOMANIES
- A-2-3- EMPREINTES
- A-2-4- FILAGE
- A-2-5- INCRUSTATIONS
- A-2-6- CUISSON DES DECORS

**B- RISQUE TOXIQUE LORS DE L'UTILISATION DES MATIERES  
INTERMEDIAIRES.**

- B-1- UTILISATION DES PATES
- B-2- UTILISATION DES MOULES EN RESINE
- B-3- UTILISATION DES COLORANTS
- B-4- UTILISATION DES DECALCOMANIES

**III. ENTRETIEN DES MACHINES.**

**A. INTRODUCTION-PRODUITS RENCONTRES**

**B. TOXICITE DES SUBSTANCES RETROUVEES**

- B-1- LES HUILES MINERALES
  - B-1-1- LES COMPOSITIONS
  - B-1-2- TOXICITE
  - B-1-3- INDEMNISATION
- B-2- ADJUVANTS DES HUILES MINERALES
- B-3- SOLVANTS UTILISES POUR LE DEGRAISSAGE

**IV. LES SYNDROMES PATHOLOGIQUES INDUITS EXAMINES PAR  
APPAREIL.**

- A- SYNDROMES RESPIRATOIRES
- B- PATHOLOGIE ORL
- C- SYNDROME CARDIOVASCULAIRE
- D- SYNDROME CUTANE
- E- SYNDROME DIGESTIF, GASTRO-INTESTINAL ET HEPATIQUE
- F- SYNDROME NEUROLOGIQUE, PSYCHIATRIQUE ET MUSCULAIRE
- G- PATHOLOGIE OCULAIRE
- H- PATHOLOGIE OSSEUSE

I- PATHOLOGIE RENALE

J- PATHOLOGIE DU SANG ET DES ORGANES HEMATOPOIETIQUES

V. LES MALADIES PROFESSIONNELLES SUSCEPTIBLES D'ETRE  
INDUITES PAR LES AGENTS CHIMIQUES RENCONTRES EN  
CERAMIQUE.

## INTRODUCTION

Lorsque l'on parle de porcelaine et de maladie professionnelle, on pense surtout à la silicose, et ce, bien sûr, à juste titre.

Mais, de nombreuses autres substances sont manipulées, des matières premières à l'objet fini, qu'elles entrent dans la composition de la pâte ou des décors, dans la constitution des moules ou dans l'entretien des machines. Elles peuvent aussi provoquer diverses pathologies.

Ce risque n'a pas, jusqu'à présent, été étudié globalement.

Un groupe de médecins du travail est à l'origine de ce travail de thèse. L'industrie porcelainière employant environ 3 500 ouvriers dans la région limougeaude, ils sont confrontés quotidiennement à des pathologies pouvant éventuellement être provoquées par les produits manipulés. Ils souhaitent réaliser un document pratique à l'intention des céramistes et d'autres médecins. Ils ont fait appel à notre aide pour la réalisation de cet objectif.

Notre travail a tout d'abord consisté à nous rendre dans les entreprises, à les visiter, à rencontrer des ingénieurs et des techniciens. Ils nous ont fourni les listes des produits utilisés, ainsi que les noms de leurs fournisseurs. A partir de là, nous avons pu répertorier les compositions chimiques et effectuer une recherche bibliographique sur les



toxicités potentielles.

Cette thèse comprend deux grandes parties, correspondant aux deux étapes majeures de la fabrication.

Le premier chapitre est consacré à l'obtention des matériaux intermédiaires, pâtes, couleurs par décoration, moules et comprend, après un bref rappel technique, la liste des produits rencontrés et l'étude toxicologique.

Le second chapitre étudie l'utilisation de ces matériaux intermédiaires lors du façonnage de la pâte et de l'application des décors. On y retrouve des produits déjà cités, mais le risque est différent.

Une troisième partie reprend les substances rencontrées, classées selon les pathologies qu'elles sont susceptibles de provoquer ; enfin, un quatrième chapitre permet de rappeler les différentes maladies professionnelles rencontrées.

**I. PREPARATION DES MATIERES INTERMEDIAIRES.**

## A.-INITIATION ET LEXIQUE.

Schématiquement, on peut dire qu'une pièce de porcelaine est obtenue par le façonnage d'une pâte, sa cuisson, suivie de l'application d'un décor.

Cependant, pour que ceci soit possible, il faut avoir, dans un premier temps, préparé les matières premières nécessaires : les pâtes, les couleurs et les moules.

### A-1-1 -PREPARATION DES PATES.

#### A-1-1 - MATIERES PREMIERES UTILISEES.

La pâte à porcelaine se caractérise par la présence d'une argile blanche, peu plastique, le kaolin. Afin de faciliter le façonnage, on y ajoute des argiles plastiques.

Pour que ces matières subissent la cuisson sans craquelage ni retrait, on ajoute des minéraux fondants, non plastiques, dits dégraissants, tels que le quartz.

Pour favoriser la vitrification qui assurera à la porcelaine sa translucidité, on ajoute des minéraux fondants tels que les feldspaths.

Très souvent, quartz et feldspaths sont mélangés à l'état naturel sous forme d'une roche appelée pegmatite.

On ajoute également :

- des défloculents pour obtenir une bonne répartition des cristaux ;
- des liants et colles pour le garnissage ;
- du talc qui agit comme fondant et permet d'obtenir une bonne résistance au choc thermique ;
- des colorants inertes ;
- du zircon et de l'alumine pour la porcelaine réfractaire

et les porcelaines électrotechniques.

On peut rajouter des chamottes de kaolin ou d'argile qui servent de charge inerte, notamment pour la faïence et la poterie.

La composition simplifiée de la porcelaine est :

- kaolin 60%
- argile 4%
- quartz, feldspaths, pegmatite 35%
- carbonate de chaux 1%

#### A-1-2 - TECHNIQUE. (32 P.161)

A leur arrivée des lieux d'extraction, les matières premières qui sont sous forme concassée sont stockées dans des hangars compartimentés.

Les mélanges de matières premières sèches correspondant à la composition d'une pâte sont répartis dans des trémies de stockage surmontant des broyeurs à galets.

A la fin du broyage, on obtient une barbotine liquide, qui passe dans des tamis de différentes tailles.

Afin de diminuer l'humidité, la barbotine est conduite dans un filtre-presse. Après mise sous pression, on obtient une galette de pâte qui peut subir différentes transformations.

- Conditionnement pour le calibrage :

La pâte peut être livrée sous forme de galettes, mais elle est généralement proposée en boudins, après une opération de dégazage.

- Conditionnement pour le coulage :

A La sortie du filtre-presse, les galettes sont fractionnées et passent dans un séchoir-tunnel. Les blocs sont alors écrasés en granulés. Il suffira à l'utilisateur de rajouter l'eau pour en faire une barbotine de coulage.

Un troisième type de préparation de pâte utilise le procédé d'atomisation qui permet d'obtenir une poudre sèche de granulométrie constante, à partir de pâte liquide. La barbotine est alors projetée dans une ambiance chaude qui la déshumidifie. La vapeur d'eau est évacuée. Cette poudre est utilisée essentiellement pour le pressage.

#### A-1-3- FABRICATION DE L'EMAIL.

##### a) Technique.

Cet émail est destiné à recouvrir l'objet déjà façonné. C'est un mélange dosé de roches naturelles telles que quartz, feldspaths, associées au kaolin, à la chaux, à la silice.

Il peut être coloré à l'aide d'oxydes métalliques (cobalt, chrome...), à l'exclusion du plomb.

##### b) Risque toxique.

Il est essentiellement silicotique.

Il faut cependant considérer l'emploi d'oxydes métalliques utilisés pour colorer les émaux, ainsi que d'acide fluorhydrique, qui sert à purifier le quartz.

#### A-2- FABRICATION DES PRODUITS POUR DECORATION:

##### A-2-1 -LES COLORANTS (9)

##### a) Définition.

- Du point de vue des céramistes, un colorant peut être défini comme un pigment minéral, qui, introduit dans une couverte,

un émail ou une pâte, lui apporte la coloration désirée.

- Du point de vue chimique, c'est un mélange d'oxydes complexes combinés à haute température.

b) Matières premières utilisées.

Pour la plupart, ce sont des oxydes métalliques (oxyde de cadmium, de nickel, de cobalt, de fer...). Mais, ces produits naturels ne peuvent donner que des teintes limitées. Pour élargir la gamme des colorations, des colorants de synthèse sont fabriqués à partir de ces oxydes.

Dans chaque colorant, on retrouve deux ou trois constituants principaux et plusieurs constituants secondaires.

c) Procédés de fabrication.

En schématisant, on peut distinguer trois étapes principales:

- mélange
- calcination
- broyage et éventuellement lavage.

Le mélange des matières premières a pour but de mettre en contact les éléments qui les constituent, de manière à ce qu'ils puissent réagir et se combiner au cours de la calcination.

C'est sous l'effet de la température que se produisent les réactions qui permettent d'obtenir le développement de la teinte désirée.

Ces températures de calcination sont comprises entre 780° et 1 380°.

Le broyage s'effectue dans des broyeurs de différentes capacités. Chaque colorant est amené à une granulométrie déterminée.

Le lavage, destiné à éliminer les sels solubles, se fait dans des cuves d'acier inoxydable.

Enfin, le séchage est réalisé dans des étuves. Le produit est alors mélangé, pulvérisé, et retouché si besoin est.

d) Toxicité.

Les risques potentiels liés à la manutention, au contact avec les oxydes métalliques intéressent :

- la pesée ;
- le chargement des mélangeurs, broyeurs et pulvérisateurs ;
- le vidage des gazettes de cuisson à la sortie du four ;
- le nettoyage manuel soigneux des mélangeurs, broyeurs, pulvérisateurs à la fin de chaque fabrication ;
- le conditionnement du produit fini.

A-2-2 - LES FRITTES. (9)

a) Définition.

C'est le résultat de la fusion de composants minéraux et d'oxydes métalliques, qui sont mélangés selon des formules définies. Le produit obtenu se présente sous forme de grenaille, colorée ou non, prête à l'utilisation.

Après broyage, les frittes servent à fabriquer des émaux pour céramiques.

b) Matières premières.

On retrouve les oxydes métalliques déjà vus pour les colorants, ainsi que des feldspaths et de la silice.

c) Procédés de fabrication.

Les matières premières sont mélangées à cru, puis vidées dans les fours.

Après cuisson, la fritte fondue est coulée dans un bac rempli d'eau qui la fait cristalliser et éclater en grenaille.

Selon le type de four, ceci se fait de manière ponctuelle (toutes les quatre heures) ou en continu.

Le produit en grenaille est ensuite séché.

d) Risque toxique.

On retrouve les risques professionnels au moment:

- de la pesée des matières premières ;
- du chargement des mélangeurs et des fours ;
- du conditionnement.

Etant donné le fort pourcentage de plomb dans ces produits, celui-ci constitue, avec la silice, le risque toxique majeur.

### A-2-3 - LES METAUX PRECIEUX. (10)

a) Définition.

On désigne sous ce terme les ors, platines et lustres utilisés pour la décoration de la porcelaine.

Ils sont destinés à être appliqués au pinceau ou à l'aide d'un tampon, d'un pistolet ou d'un écran de soie et, selon la technique choisie, ils sont présentés sous différentes formes : solutions (application au pinceau), pâtes (incrustations), poudres (décalcomanies).

Ensuite, les " peintures " sont cuites ; la teinte se développe lors de la cuisson.

b) Matières premières.

Sont utilisés dans cet atelier :

- des métaux précieux (or, platine, palladium, rhodium, iridium);



- d'autres métaux pour les lustres (fer, titane, cobalt...);
- des produits organiques (essences de produits naturels, solvants);
- des résines naturelles ou synthétiques.

c) Procédés de fabrication.

Le métal précieux est mis en solution :

- par attaque à l'eau régale (mélange d'acide chlorydrique et d'acide nitrique) ;
- par dissolution dans un solvant si le produit est sous forme de sels.

On obtient un chlorure d'or, sur lequel on fait agir du baume de soufre (résultat de l'action d'essence de térébenthine de Venise sur du soufre). Il en résulte un organo-métallique d'or que l'on transforme en résinate d'or par addition de résines naturelles ou artificielles.

Ce résinate peut être utilisé tel quel ou dilué dans des solvants aromatiques, puis précipité pour obtenir de la poudre d'or.

d) Risque toxique.

Les risques potentiels de cette fabrication sont liés au contact avec les solvants organiques et les acides.

A-2-4 - LES MEDIUMS.

Ce sont des mélanges d'huiles, de résines et de solvants destinés à être additionnés aux colorants et à permettre ainsi leur application.

A-3- PREPARATION DES DECALCOMANIES :

### A-3-1 - DEFINITION

La décalcomanie peut se définir comme un procédé de décoration par report des motifs qui se détachent d'un papier humide que l'on applique sur l'objet à décorer. L'impression de ces décalcomanies se fait par un procédé sérigraphique, inspiré de la technique du pochoir, qui remplace progressivement l'impression de type offset.

### A-3-2 - TECHNIQUES DE FABRICATION

#### a) Préparation des motifs.

La première étape de la fabrication se situe dans l'atelier de dessin. Le motif choisi est recopié à partir d'un objet, d'une photo... Il est ensuite décalqué sur différentes feuilles, chaque feuille ne reproduisant qu'une seule couleur.

Ce travail, qui nécessite de grandes qualités artistiques, peut également se faire par scanner et ordinateur.

Le motif est ensuite adapté aux différentes pièces de porcelaine à décorer, en tenant compte de leurs tailles, leurs courbures, leurs reliefs.

#### b) Préparation des encres d'impression.

Les encres utilisées sont obtenues par mélange de couleurs et de frites avec des médiums.

Le mélange est ensuite passé dans un broyeur tri-cylindrique afin de l'émulsionner.

#### c) Préparation des écrans.

Un tissu vinylique est fixé sur un cadre métallique à l'aide d'une colle polyvinylique. Cette trame sera ensuite mécaniquement enduite d'une résine polyvinylique photo-sensible, puis insolée aux ultra-violets afin de fixer le négatif photographique du dessin à reproduire.

Après développement de la trame à l'eau chaude, seront seules perméables les mailles de la trame qui constituent le dessin.

d) Impression proprement dite.

Elle se fait sur du papier gommé.

Une raclette mobile étale la couleur sur la trame pour lui faire traverser les mailles non obturées qui dessinent l'élément décoratif. Cette manipulation est répétée autant de fois qu'il y a de couleurs différentes dans le motif à imprimer.

Il faut ajuster sans arrêt la viscosité des encres (qui doit rester constante) à l'aide de solvant (isophorone) et désobstruer les mailles par un nettoyage manuel toutes les 300 à 400 feuilles, également à l'aide de différents solvants organiques.

e) Impression du vernis de transfert.

Le papier imprimé est alors enduit de vernis de transfert (= cover-coat), également par procédé sérigraphique.

Le séchage de l'impression se fait dans un séchoir-tunnel.

Lors de l'application ultérieure sur la porcelaine, ce vernis fondra à la cuisson et laissera le motif sur la pièce à décorer.

f) Récupération des écrans.

Les trames sont lavées à l'aide de solvants organiques, puis dégravées.

### A-3-3 - MATIERES PREMIERES UTILISEES ET RISQUE TOXIQUE.

On retrouve au niveau de la préparation des encres les risques dus à la pénétration des différents oxydes minéraux (Pb, Ni, Co...) et à l'utilisation des solvants aromatiques, des glycols...

### A-4 - PREPARATION DES MOULES :

#### A-4-1 - L'ERE DU PLATRE

##### a) Technique.

Jusqu'à une période très récente, tous les moules utilisés pour la fabrication de la porcelaine étaient en plâtre.

Le premier intervenant de la chaîne est alors le modelleur. Celui-ci a pour mission de créer le premier modèle, à partir duquel seront fabriquées les mêmes pièces en série.

Il sculpte la pièce dans un bloc de plâtre, tout en pensant que la matière pour laquelle il travaille, la céramique, va subir un retrait et une déformation lors de la cuisson.

Dans le même temps, le modelleur doit concevoir le moule qui servira de matrice. Ce moule sera constitué de plusieurs morceaux pour toutes les pièces asymétriques. Il est aussi en plâtre : grâce à sa porosité et à son pouvoir absorbant celui-ci participe à la dessiccation de la pâte en contact avec la paroi du moule. Le démoulage est, de ce fait, facilité.

A partir de ces moules, les objets seront fabriqués par coulage ou par calibrage.

b) Produits utilisés.

Le plâtre ne présente aucun danger pour l'homme, si l'on excepte un petit risque d'irritation pour la peau.

Pour faciliter le démoulage de la pièce en céramique, les moules sont enduits d'un "savon liquide" à base de soude. Celle-ci peut provoquer une irritation des voies respiratoires supérieures.

Un dernier risque est du à la "barbe" qui se forme sur les moules déposés en réserve. Cette "barbe" a l'aspect de la ouate, s'effrite au contact et est en très faible quantité. Nous ignorons sa composition chimique.

A-4-2 - L'ERE DES RESINES.

La grande révolution dans ce secteur de la céramique a eu lieu dans les années cinquante avec l'apparition des matières plastiques, qui tendent de plus en plus à se substituer au plâtre.

Ces moules en résines sont utilisés pour le façonnage de la porcelaine par pressage isostatique.

Cette technique consiste à introduire de la pâte sous forme de poudre entre deux moules représentant l'assiette et à presser uniformément.

Le moule qui produit le dessus de l'assiette s'appelle le poinçon, celui qui reproduit le dessous est la membrane.  
(32)P67.

Ils sont réalisés dans différents types de résines et ont une très longue durée de vie.

Les moules sont fabriqués par coulage des résines

dans des matrices ayant la forme de l'objet à réaliser.

Les résines sont constituées de macromolécules organiques formées par polymérisation ou par polycondensation de monomères.

En général, le produit final est non-toxique, ce sont les produits intermédiaires qui possèdent les propriétés toxiques (23)P366.

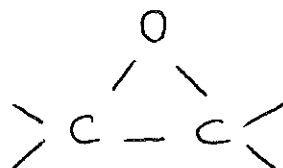
Dans l'industrie porcelainière, sont utilisées :

- les résines epoxy ;
- les polyuréthannes ;
- les résines acryliques ;
- les silicones.

#### A-4-2-1 - Les résines epoxy.

##### a) Définition (24)P346.

Les composés epoxy sont des éthers cycliques dans lesquels une structure tridimensionnelle se forme entre un atome d'oxygène et deux atomes de carbone adjacents.



##### b) Synthèse des résines epoxy.

- On procède à une réaction de polycondensation d'un corps contenant un groupe epoxy avec un polyalcool.

La polycondensation consiste en la condensation de deux molécules avec élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool.

Il y a formation d'une résine non curée, c'est-à-dire de macromolécules possédant deux groupes epoxy terminaux et plusieurs

groupes OH.

Les résines non curées contiennent encore des réactifs libres (1 à 100%). Elles sont livrées sous cette forme aux industries de porcelaine.

- On fait ensuite réagir ces résines avec un agent curant ou agent durcissant pour obtenir une résine thermodurcissable. Les résines curées contiennent encore 1% de réactifs libres.

- Le mélange est ensuite versé dans le moule et durcit à température ambiante.

On peut donc dire que les résines epoxy sont dépourvues de toxicité, ce qui n'est pas le cas des résines non curées et des durcisseurs.

c) Les produits utilisés.

On distingue d'une part les résines non curées, qui contiennent toutes le groupement epoxy et, d'autre part, les durcisseurs, qui sont des polyamines aromatiques ou aliphatiques.

Des produits auxiliaires sont également ajoutés pour modifier les propriétés physiques, chimiques ou mécaniques des résines : lubrifiants, plastifiants, solvants, charges inertes...

#### A-4-2-2 - Les polyuréthanes et isocyanates.

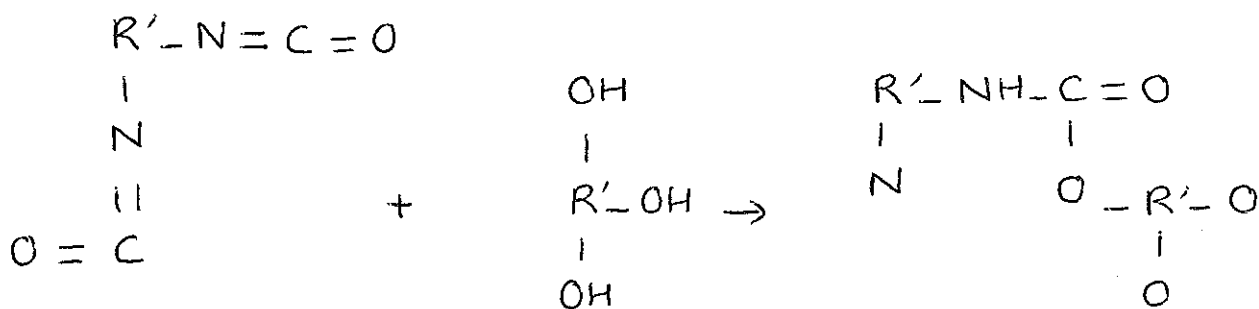
a) Définition.

Les isocyanates sont des composés possédant le groupement  $-N=C=O$ .

Ils sont utilisés pour la synthèse des résines polyuréthanes.

b) Synthèse (24)P344.

Les polyuréthanes sont obtenus par condensation d'un polyisocyanate et d'un composé polyhydroxylé.



c) Les produits retrouvés dans l'industrie.

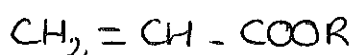
Les isocyanates les plus employés sont le toluène diisocyanate et le diphenylméthane isocyanate.

Les composés hydroxylés utilisés sont des polyols que l'on peut considérer comme atoxiques.

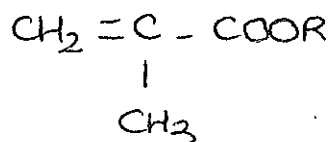
#### A-4-2-3 - Les métacrylates.

Ils appartiennent au groupe des résines acyliques.

Ce sont des dérivés de l'acide acrylique, souvent confondus avec les acrylates, dont ils diffèrent chimiquement.



acrylates

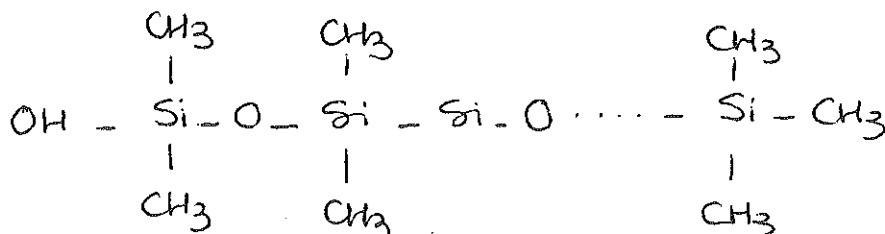


métacrylates

On utilise surtout le métacrylate de méthyle.

#### A-4-2-4 - Les silicones (24)P365.

Ce sont des macromolécules constituées d'atomes de silicium combinés à des molécules d'oxygène et à divers radicaux organiques.





Leur emploi n'a pas engendré de manifestations toxiques.

A-4-2-5 - Les adjuvants utilisés dans la fabrication des résines.

- Catalyseurs ;
- Inhibiteurs : ils retardent la polymérisation (phénol) ;
- Anti-oxydants ;
- Plastifiants : ils donnent des propriétés mécaniques particulières (phtalate de butyle) ;
- Charges : elles sont incorporées en grandes quantités pour diminuer la quantité de monomère utilisée, mais aussi pour conférer au plastique diverses propriétés (talc, carbonate de Ca) ;
- Solvants organiques ;
- Agents de démoulage : ils sont destinés à être appliqués sur le moule avant le coulage de la résine. Ils sont à base de cires synthétiques et de solvants.

## B.-LES AGENTS EN CAUSE.

### B-1- LES POUSSIÈRES MINÉRALES.

#### B-1-1 - LA SILICOSE. (24)P294, (6)P527.

Le risque majeur existant dans le secteur fabrication des pâtes est la silicose.

Celle-ci a fait l'objet de nombreuses publications et son étude ici, se bornera à quelques rappels.

La silicose est une pneumoconiose maligne provoquée par la silice libre ( $\text{SiO}_2$ ) sous forme cristalline. Seule cette forme de silice est toxique et, à l'exception du talc et de l'asbeste, la silice combinée (silicates) est relativement inerte.

#### a) Mécanisme d'action.

Le mode d'action des formes cristallines de silice libre n'est pas complètement élucidé, cependant la théorie immunologique semble la plus probable.

Les particules altèrent les membranes des lysosomes, ce qui permet la libération d'enzymes hydrolytiques et la lyse des macrophages pulmonaires, chargés de maintenir la stérilité des voies respiratoires et de phagocyter les débris cellulaires et les corps étrangers.

Plusieurs réactions se produisent alors, conduisant à la constitution d'un nodule silicotique.

#### b) Symptomatologie.

Les manifestations cliniques sont tardives (généralement au bout de plusieurs années d'exposition). Ce sont la radiographie pulmonaire et les épreuves fonctionnelles respiratoires qui permettent d'établir le diagnostic.

Le symptôme le plus caractéristique est une dyspnée,

au début limitée à l'effort, puis devenant permanente. L'état général s'altère : asthénie, amaigrissement.

La silicose s'aggrave insensiblement même après soustraction au risque.

L'évolution se fait vers un stade pseudotumoral, voire une insuffisance respiratoire chronique.

Une corrélation avec le développement d'un cancer bronchique n'est pas établie.

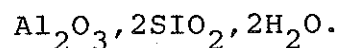
#### B-1-2 - POUSSIÈRES MINÉRALES RETROUVÉES.

##### a) Les argiles.

Les argiles retrouvées sont d'origine très variée. Le risque toxicologique propre est négligeable, mais elles constituent un apport de silice libre.

##### b) Le kaolin.

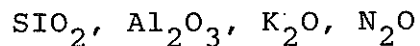
C'est un silicate d'aluminium non fibreux :



Le risque est uniquement pneumoconiotique.

##### c) Les feldspaths (orthose, microline, néphéline, pegmatite...).

Ils sont uniquement composés de :



Le risque est le même que pour le kaolin.

##### d) Les alumines : $\text{Al}_2\text{O}_3$

Elles seront étudiées ultérieurement.

##### e) Les chamottes.

Ce sont des produits calcinés, obtenus à partir de kaolin ou d'argile et qui possèdent les risques des silices et des alumines.

##### f) Le corindon.

C'est une alumine.

g) La cristobalite.

C'est une silice libre sous forme cristalline.

h) La pyrophyllite.

C'est un silicate d'aluminium.

i) Le quartz.

Il est composé de silice libre ( $\text{SiO}_2$ ).

j) Les dérivés inorganiques du fluor (6)P544, (24)P294.

Cryolite : fluorure d'aluminium et de sodium.

Spathfluor : fluorure de calcium.

Fluorine.

L'exposition répétée aux sels de fluor est responsable d'une irritation :

- de la peau (dermatoses orthoallergiques) ;
- des muqueuses oculaires (conjonctivites, kératites) ;
- des muqueuses respiratoires (épistaxis, pharyngites, laryngites, bronchopneumopathies chroniques).

Elle entraîne aussi une surcharge en fluor. Celui-ci s'accumule au niveau des os et des dents.

Cette fluorose se manifeste par une ostéoporose surtout évidente au niveau des vertèbres, du bassin et des côtes par des calcifications ligamentaires.

Le fluor est rapidement excrété dans les urines.

k) Le talc (24)P320.

Le talc est un silicate de magnésium  $\text{Mg}_6(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ .

Il peut engendrer une pneumoconiose maligne moins grave que la silicose et d'évolution lente (temps de latence souvent supérieur à vingt ans).

Le symptôme majeur est une dyspnée progressive, parfois associée

à une toux modérément productive.

L'affection évolue progressivement vers un tableau de coeur pulmonaire chronique.

l) Le zircon:  $\text{SiO}_4\text{Zr}$

Il semble très peu toxique.

m) Le carbonate de baryum.

La toxicité du baryum sera étudiée ultérieurement.

n) Le carbonate de sodium.

Il est irritant.

o) Le carbonate de calcium: craie.

Il n'est pas toxique.

#### B-1-3 - VALEURS LIMITES (36)

VME kaolin =  $10 \text{ mg/m}^3$

VME alumine =  $10 \text{ mg/m}^3$

VME silices alcalines-critobalite  $\text{VME} = \frac{10}{(\% \text{SiO}_2) \times 2+2} \text{ mg/m}^3$

-tridymite

-quartz  $\text{VME} = \frac{10}{\% \text{SiO}_2+2} \text{ mg/m}^3$

#### B-1-4 - INDEMNISATION (1)

Les pneumoconioses consécutives à l'inhalation de poussières minérales renfermant de la silice libre sont indemnisées par le 25ème tableau des maladies professionnelles.

## B-2 - LES AUTRES SUBSTANCES MINERALES.

### B-2-1 - ACIDE FLUORHYDRIQUE : HF

#### a) Toxicité (24)P544

C'est un corrosif très puissant qui peut, à la suite de projections cutanées, provoquer des nécroses, des ulcérations retardées (ne se constituant complètement qu'en 6 à 18 heures) très douloureuses.

Il possède en outre la même toxicité chronique que les fluorures alcalins.

#### b) Valeurs limites (36).

$$\text{VLE} = 2,5 \text{ mg/m}^3$$

#### c) Indemnisation (1)

Les manifestations locales aiguës, ainsi que la surcharge fluorée, sont indemnisées selon le 32ème tableau des maladies professionnelles.

### B-2-2 - ACIDE CHLORHYDRIQUE. HCl (6)P514

Il possède aussi une action corrosive importante.

C'est aussi un irritant respiratoire.

### B-2-3 - ACIDE NITRIQUE: HNO<sub>3</sub>

Action identique.

### B-3 - LES METAUX.

Tous ces métaux se rencontrent sous forme d'oxydes.

Ils sont classés selon l'ordre décroissant de leur fréquence d'utilisation dans l'industrie de la porcelaine.

#### B-3-1 - LE PLOMB. (24)P144.

Il se rencontre sous forme de  $PbO_2$ .

a) Métabolisme.

- Pénétration : Dans l'industrie, elle se fait essentiellement par voie respiratoire : inhalation de vapeurs, de fumées et de fines poussières.

L'absorption cutanée de plomb inorganique est faible.

- Distribution et diffusion: Environ la moitié du plomb inhalé est absorbé au niveau pulmonaire et passe dans le sang. Il va ensuite se fixer au niveau du foie, du système nerveux central et du système osseux.

- Elimination : Elle se fait en majeure partie par voie urinaire. Cependant, une faible partie est excrétée par voie biliaire ou par les glandes.

b) Mécanisme d'action.

Le plomb inspiré s'ionise au niveau pulmonaire en  $Pb^{++}$ , qui est un poison enzymatique.

L'action toxique s'exerce alors à plusieurs niveaux :

- sur le tissu hématopoïétique : le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hème de l'hémoglobine.

Il altère également la morphologie des précurseurs des globules rouges dans la moelle osseuse.

- sur les globules rouges circulants : le plomb se fixe sur la

membrane cellulaire des globules rouges et altère sa fonction (modification de la perméabilisation et de la résistance).

Il résulte de ces deux actions une anémie.

- Autres actions toxiques : le plomb diminue l'activité de nombreux enzymes respiratoires, d'où diminution d'oxydo-réduction cellulaire, anoxie et dégénérescence des tissus et des organes.

Il est également néphrotoxique et neurotoxique.

c) Symptomatologie (24)P146, (29).

On distingue classiquement deux phases :

- Pré-saturisme : les signes cliniques sont discrets et subjectifs : fatigue, douleurs musculaires et articulaires, troubles gastro-intestinaux.

Par contre, les altérations biologiques sont majeures et précoces : anémie, plombémie, plomburie, coproporphinurie.

Ce stade est habituellement réversible.

- Saturnisme confirmé : on retrouve les signes précédents, auxquels s'ajoutent des accidents toxiques dus à la fixation du plomb sur les organes.

. Manifestations digestives : coliques avec douleurs abdominales et constipation.

. Manifestations sanguines : anémie habituellement modérée, accompagnée de la présence d'hématies à granulations basophiles et d'une diminution du taux d'hémoglobine.

. Manifestations nerveuses : paralysie des muscles extenseurs des doigts (polynévrites), des petits muscles de la main.

. Manifestations rénales : néphrite azotémique ou hypertensive. L'hypertension est souvent associée aux colites.



. Le liseré de Burton qui se présente sous forme d'un liseré bleu au niveau du rebord gingival est rarement décelable.

. L'encéphalopathie saturnine ne se rencontre qu'exceptionnellement en milieu industriel.

d) Valeurs maximales (36).

La valeur limite d'un composé chimique représente la concentration dans l'air que peut respirer une personne pendant un temps déterminé, sans risque d'altération pour sa santé, même si des modifications physiologiques sont parfois tolérées.

Aucune atteinte organique ou fonctionnelle de caractère irréversible ou prolongé n'est raisonnablement prévisible.

Deux types de valeurs sont utilisés actuellement en France :

- Des valeurs limites d'exposition à court terme (VLE) : leur respect permet d'éviter le risque d'effets toxiques immédiats ou à court terme.

La VLE est une valeur plafond mesurée sur une durée maximale de 15 minutes, en fonction de la nature du risque, des conditions de travail et des possibilités techniques de mesurage.

- Des valeurs limites moyennes d'exposition (VME) : elles sont destinées à protéger les travailleurs des effets à termes, mesurées ou estimées sur la durée d'un poste de travail de 8 heures.

Elles peuvent être dépassées sur de courtes périodes, sous réserve de ne pas dépasser la VLE lorsqu'elle existe.

Dans le cas du plomb, la VME est fixée à :  $150 \text{ mg/m}^3$ .

e) Indemnisation. (1)

Les affections et les troubles biologiques provoqués par le plomb sont indemnisés au titre du 1er tableau des maladies profession-

nelles du régime général.

B-3-2- LE CADMIUM. (24)P199, (18)

a) Métabolisme.

- Absorption : elle se fait surtout par les voies respiratoires sauf s'il y a un non-respect des règles d'hygiène élémentaires.

Le cadmium s'accumule dans les poumons, le foie, les reins, le pancréas, la thyroïde, les testicules et les glandes salivaires.

- Distribution et diffusion : dans le sang, le cadmium se fixe à 90% sur l'hémoglobine et la métallothionine (protéine de bas poids moléculaire, riche en groupements SH).

Dans les tissus, le cadmium se fixe sélectivement sur cette protéine. Le complexe cadmium-métallothionine serait plus toxique que les sels de cadmium.

Le stockage se fait surtout au niveau du foie et du rein.

- Elimination : elle se fait par les voies urinaires, intestinales et par les phanères.

Le cadmium est un toxique cumulatif qui s'élimine très lentement de l'organisme (demi-vie = 10 ans).

b) Mécanisme d'action.

Le cadmium et ses sels sont à la fois des irritants et des toxiques généraux. Leur action se manifeste surtout sur la fonction rénale, les tissus pulmonaires et osseux.

c) Symptomatologie.

Les troubles cliniques apparaissent à la suite d'une absorption prolongée (15 ans).

L'intoxication chronique par le cadmium est responsable :

- d'une coloration jaune de l'émail des dents ;
- de troubles respiratoires : rhinites, bronchite chronique, em-

physème ;

- d'une atteinte rénale : tubulopathie proximale se manifestant par une protéinurie, une glycosurie, une hypercalciurie et une hyperphosphaturie ;

- d'une ostéopathie : elle se rencontre dans les cas très avancés ;

- d'une anémie modérée ;

- de troubles digestifs (vomissements).

Des cas de cancers prostatiques ou pulmonaires ont été signalés chez des travailleurs exposés. Cependant, leur nombre n'est pas assez significatif pour conclure à une action positive.

d) Valeurs maximales (36).

VLE = 0,05 mg/m<sup>3</sup>

e) Indemnisation.

Certaines affections dues au cadmium sont indemnisables au titre du 16ème tableau des maladies professionnelles.

B-3-3- L'ANTIMOINE. (24)P84, (15)

a) Pénétration et métabolisme.

L'antimoine pénètre dans l'organisme par voie pulmonaire. Il ne s'accumule pas dans l'organisme.

Après absorption, il est rapidement éliminé.

Les composés trivalents sont principalement excrétés par voie fécale, les composés pentavalents par voie urinaire.

b) Mécanisme toxique.

- Action locale : l'antimoine est très irritant pour les muqueuses et les tissus.

- Action générale : l'antimoine inhibe les systèmes enzymatiques en se combinant aux groupement sulfhydriles.

c) Symptomatologie.

L'intoxication industrielle par l'antimoine est mal précisée car l'antimoine utilisé dans l'industrie contient aussi de l'arsenic et il est difficile de distinguer les deux effets. Cependant, on peut rencontrer :

- des troubles digestifs : douleurs abdominales, diarrhée ;
- des troubles cutanés : eczéma stibié ;
- des troubles respiratoires : rhinites, bronchopneumopathies chroniques, stibiose (pneumoconiose);
- des troubles nerveux ;

L'incidence des cancers bronchopulmonaires serait élevée chez les ouvriers fortement exposés.

d) Valeurs maximales (36).

$$\text{VME} = 0,5\text{mg/m}^3$$

e) Indemnisation (1).

Le 73ème tableau des maladies professionnelles prévoit l'indemnisation de la stibiose et des dermatoses eczématiformes.

B-3-4- LE CHROME (24)P108,(18)

a) Pénétration et métabolisme.

Le chrome pénètre dans l'organisme par voie respiratoire ou cutanée.

b) Mécanisme d'action

- Voie cutanée : le chrome hexavalent peut pénétrer dans la peau,

où il est réduit en chrome trivalent qui joue le rôle d'haptène. En se fixant à une protéine il donne naissance à un antigène complet.

Le chrome trivalent ne peut pénétrer directement.

- Voie respiratoire : comme pour l'eczéma de contact, il semble que l'agent toxique ultime soit le chrome trivalent, produit intracellulairement après pénétration du chrome hexavalent.

Ce dernier ne peut traverser les membranes biologiques.

### c) Symptomatologie.

On peut distinguer:

- des troubles cutanés avec :

. des dermites eczématiformes, sous forme d'éruptions érythémateuses ou papulaires suintantes et prurigineuses ;

. des ulcérations chroniques, de 5 à 10 mm de diamètre, non douloureuses ;

. une coloration jaunâtre des dents et de la langue ,

- des irritations des muqueuses :

. atrophie de la muqueuse nasale, suivie d'ulcération, voire de perforation ;

. bronchites ;

. oesophagites, gastrites ;

- des allergies respiratoires : elles sont beaucoup plus rares que les manifestations allergiques cutanées. Elles peuvent cependant entraîner des crises d'asthme ;

- des cancers bronchiques : selon certains auteurs, seuls les chromates auraient une action cancérogène. Par contre, d'autres affirment que le risque de cancer pulmonaire est aussi augmenté

chez les sujets exposés à l'oxyde de chrome et au minerai.

d) Valeurs maximales (36)

VLE = 0,1mg/m<sup>3</sup>

VME = 0,05mg/m<sup>3</sup>

e) Indemnisation (1)

Certaines affections dues au chrome sont indemnisables au titre des tableaux 10,10 bis et 10 ter des maladies professionnelles.

#### B-3-5- LE COBALT

a) Pénétration

Elle se fait par voie respiratoire ou par voie cutanée.

b) Symptomatologie.

- Toxicité respiratoire : elle peut être de deux types (24)P112.

. des manifestations irritatives passagères, qui ne sont observées que pendant le travail et disparaissent lors d'un changement d'emploi.

. une fibrose intersticielle diffuse : le premier stade se manifeste sous forme d'un syndrome irritatif bronchique, avec toux, sensation de brûlures des voies aériennes, dyspnée asthmatiforme et rhinite spasmodique.

A ce stade, l'arrêt de l'exposition permet la guérison de la maladie.

L'évolution se fait vers une aggravation de la symptomatologie clinique, avec l'apparition de râles crépitants, une altération de l'état général et la constitution d'un syndrome restrictif.

Si l'exposition cesse, les lésions se stabilisent.

- Action sensibilisante : le cobalt peut être responsable de maladies allergiques cutanées (eczéma, urticaire) ou respiratoires (rhinites, asthme) :

- Polyglobulie
- Hyperthyroïdie
- Action cancérigène.

Le cobalt, comme d'autres métaux, s'est révélé capable de manifester dans certaines conditions, une potentialité cancérigène vis-à-vis de certains tissus chez certaines espèces animales, mais il n'a pas été signalé comme étant à l'origine de cancers professionnels.

c) Valeurs maximales (36)

$$\text{VME} = 0,1 \text{ mg/m}^3$$

d) Indemnisation (1)

Les dermatoses eczématiformes sont indemnifiables au titre du 65ème tableau des maladies professionnelles.

B-3-6- LE FER :  $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (24)P320

a) Symptomatologie

- La sidérose : c'est une pneumoconiose bénigne due à l'inhalation répétée de poussières ou de fumées de fer.

Elle se manifeste par des opacités pulmonaires réticulonodulaires.

Si l'inhalation de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est associée à celle d'autres particules minérales une fibrose peut se développer.

- La sidérose oculaire : c'est une coloration rouge-brun des différentes parties de l'oeil par les sels provenant d'un corps étranger intra-oculaire. Elle peut se compliquer de troubles de la vision.

b) Valeurs limites (36)

$$\text{VME} = 5 \text{ mg/m}^3$$

c) Indemnisation (1)

La sidérose pulmonaire est indemnisable au titre du 44ème tableau des maladies professionnelles.

B-3-7- LE NICKEL : NiO<sub>2</sub> (24)P137, (27)

a) Pénétration et métabolisme.

La pénétration dans l'organisme se fait par voie cutanée ou respiratoire.

L'oxyde de nickel est pratiquement insoluble dans les milieux biologiques, ce qui fait que l'élimination demande plusieurs semaines, voire plusieurs années.

Même en cas de dépôt pulmonaire de fortes doses, la concentration de nickel dans le sang reste faible. Il circule en partie libre, mais surtout lié à d'autres protéines (albumine et  $\alpha_2$  macroglobuline) et à l'histidine.

Au niveau des organes, le nickel ne se retrouve en quantité appréciable que dans les reins et les poumons. Il est excrété rapidement dans les urines à des taux très variables et un peu dans la sueur.

Une rétention existe également au niveau des téguments.



#### b) Mécanisme d'action

Le nickel est connu comme l'allergène le plus courant pour la peau.

Comme le chrome hexavalent, le nickel va jouer le rôle d'un haptène. Il se fixe sur une protéine épidermique et donne naissance à un antigène complet.

#### c) Symptomatologie

- Toxicité cutanée : le principal problème causé par le nickel est dû à sa capacité d'induire des dermatoses allergiques.

On a décrit des sensibilités croisées à plusieurs métaux : chrome/nickel ou chrome/cobalt.

- Toxicité respiratoire : l'allergie respiratoire est rare, mais le nickel peut provoquer de l'asthme ou des rhinites.

- Action cancérigène : selon certains auteurs seuls les dérivés organiques du nickel auraient une action cancérigène.

D'autres pensent que l'inhalation de poussières métalliques auraient également une action toxique.

Quoi qu'il en soit, on n'a pas décrit d'augmentation de l'incidence de cancers parmi les utilisateurs.

#### d) Valeurs maximales

$$\text{VME} = 1 \text{ mg/m}^3 \quad (36)$$

#### B-3-8- LE BORE (6)P495

Les poussières de bore et des dérivés du bore sont irritantes pour la peau et les muqueuses (yeux, nez, voies respiratoires).

Le tableau de l'intoxication chronique associe :

- une anorexie et une perte de poids ;

- des troubles digestifs (vomissements, diarrhées) ;
- des éruptions cutanées ;
- une détérioration intellectuelle ;
- une anémie.

Le bore est lentement éliminé. En cas d'administration répétée, il s'accumule.

Valeurs maximales : VME = 10 mg/m<sup>3</sup>

B-3-9 - LE ZIRCONIUM.

Aucune intoxication humaine n'a été rapportée.

B-3-10- L'ALUMINIUM. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (24)P82

a) Pénétration

Elle se fait par voie respiratoire.

b) Symptomatologie

Le problème de la toxicité pulmonaire de l'aluminium est toujours sujet à controverse.

Certains auteurs pensent que l'inhalation de poussières d'aluminium, d'alumine ou d'hydroxyde d'aluminium peut engendrer une pneumoconiose (aluminose).

Différentes manifestations pulmonaires (toux sèche, perte d'appétit, dyspnée...) ont été décrites chez les ouvriers exposés à l'aluminium, mais la participation d'autres éléments n'a pu être écartée.

De plus, la plupart des expériences animales ne concluent pas à une vraie action silicotique de l'aluminium.

c) Valeurs limites (36)

VME = 10 mg/m<sup>3</sup>

B-3-11- LE MANGANESE. (24)P117, (14)

On le rencontre sous forme de MnO ou MnO<sub>2</sub> .

a) Pénétration et métabolisme.

En milieu industriel la principale voie d'entrée du manganèse dans l'organisme est la voie pulmonaire. Il est retrouvé dans la circulation générale, lié à une  $\beta$ 1 globuline (sidérophylène).

Le manganèse est ensuite distribué dans l'organisme. Il s'accumule principalement au niveau du foie, mais il se fixe également dans le pancréas, les reins et le cerveau.

Il s'accumule aussi dans l'hypophyse, entraînant une réduction de la sécrétion d'hormones hypophysaires (TSH).

La demi-vie biologique dépend de la charge biologique en manganèse et varie selon la région du corps considérée. Elle est la plus lente au niveau du cerveau.

L'excrétion se fait surtout par voie biliaire, avec un cycle entero-hépatique, très faiblement par voie urinaire.

b) Mécanisme d'action

Seul MnO<sub>2</sub> est toxique.

- Action toxique locale : c'est une action irritante.

- Action toxique générale : le manganèse a une action toxique sur le système nerveux central, surtout les corps striés, le noyau caudé et le putamen.

Les études réalisées chez l'animal montrent que le manganèse provoque une déplétion en dopamine et en sérotonine dans les noyaux gris centraux.

Cependant, ceci n'explique que partiellement les manifestations extrapyramidales liées à l'intoxication : en effet, tous les mala-

des ne répondent pas positivement à l'administration de L.DOPA.

L'ion manganèse peut inhiber de manière réversible la transmission synaptique à la jonction neuromusculaire.

Le site principal d'action est au niveau présynaptique où l'ion manganèse réduit la quantité de neurotransmetteurs libérés.

On a aussi démontré que le manganèse inhibe l'adénylate cyclase et stimule la cAMP phosphodiesterase, ce qui pourrait induire une chute de l'AMP cyclique dans les cellules nerveuses.

### c) Symptomatologie

- Lésions nerveuses : la principale manifestation de l'intoxication chronique est le "Parkinson manganique". C'est une encéphalopathie avec atteinte prédominante des noyaux gris centraux.

Classiquement, on distingue trois stades évolutifs :

. stade 1 : signes discrets et peu spécifiques : asthénie, anorexie, troubles du sommeil, irritabilité, céphalées...

. Stade 2 : c'est le début réel de la maladie, se manifestant par des troubles psychomoteurs, des tremblements, des paresthésies, une exagération des réflexes tendineux, une altération de la précision des mouvements, une dysarthrie, des troubles importants de l'humeur et du comportement.

. Stade 3 : phase d'état : on retrouve le syndrome extrapyramidal caractérisé par:

- \* une démarche hésitante et spasmodique;
- \* une incoordination motrice;
- \* une hypertonie musculaire de la face et des membres inférieurs;
- \* tremblements survenant au cours de mouvements intentionnels.

Des signes psychologiques sont associés ( apathie, irritabilité...), ainsi que des troubles végétatifs.

Si les sujets sont soustraits à l'exposition après la 2ème phase la plupart des symptômes régressent.

Si la 3ème phase est atteinte, les lésions cérébrales sont irréversibles.

Il existe de très grandes différences de sensibilité individuelle seule une faible proportion des travailleurs exposés développe la symptomatologie.

- D'autres atteintes ont été également décrites, mais elles sont plus rares:

. pneumonie manganique : le tableau clinique est celui d'une inflammation alvéolaire aiguë avec dyspnée intense, toux et cyanose. Il n'y a pas d'altération permanente de type fibrose;

- . dermatoses;
- . rhinites et asthme allergique;
- . polyglobulie ou anémie.

d) Valeurs maximales (36)

$$\text{VME} = 1 \text{ mg/m}^3$$

e) Indemnisation (1)

Le 39ème tableau des maladies professionnelles prévoit l'indemnisation du "Parkinson manganique".

B-3-12- L'OR. (6)

L'or et ses sels peuvent être responsables de dermatoses de contact. Ce sont généralement des eczéma. Le chlorure d'or est fortement irritant.

B-3-13- LE CUIVRE : CuO

a) Symptomatology (6)P502

Le cuivre produit une coloration verdâtre sur les dents, des téguments et des phanères.

Il peut également causer une dermatite et des troubles trophiques de la muqueuse nasale.

La chalcose est une coloration verdâtre de l'oeil par une particule de cuivre intra-oculaire. Elle atteint essentiellement l'iris.

b) Valeurs maximales: (36)

$$\text{VLE} = 2 \text{ mg/m}^3$$

$$\text{VME} = 1 \text{ mg/m}^3$$

B-3-14- l'ETAIN : SnO<sub>2</sub> (24)P114, (6)P503

L'exposition aux poussières et aux fumées d'oxyde d'étain peut causer une pneumoconiose bénigne: la stannose.

Celle-ci se caractérise par des opacités micromodulaires sans manifestation clinique et sans altération de la fonction respiratoire.

B-3-15- LE ZINC : ZnO (6)P538

a) Symptomatology

L'oxyde de zinc est responsable de :

- Troubles cutanés: le zinc peut bloquer les glandes sébacées et produire un eczéma papulo-pustulaire.

Il est également responsable de dermatoses.

- Troubles respiratoires dus à une irritation des muqueuses.

b) Valeurs maximales : (36)

$$\text{VME} = 10 \text{ mg/m}^3$$

B-3-16- LE VANADIUM (6)P537

Le vanadium se rencontre sous la forme de deux oxydes:  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{V}_2\text{O}_4$ . Seul le vanadium pentavalent, c'est à dire celui présent dans  $\text{V}_2\text{O}_5$  est toxique.

a) Pénétration et métabolisme

Le vanadium pénètre par voie respiratoire, il est absorbé et se retrouve dans le sang en majeure partie <sup>lié</sup> à la transferrine.

L'excrétion se fait par voie urinaire.

b) Symptomatologie

On distingue:

- des troubles respiratoires: rhinites, bronchopathies, dyspnée, toux;
- une irritation des conjonctives et de la peau, avec des dermatoses allergiques;
- une coloration vert sombre de la langue;
- des troubles nerveux.

c) Valeurs maximales (36)

$$\text{VME} = 0,05 \text{ mg/m}^3$$

d) Indemnisation (1)

Les troubles respiratoires provoqués par l'utilisation du pentoxyde devanadium sont indemnisés au titre du 66ème tableau des maladies professionnelles.

B-3-17- LE SELENIUM:  $\text{SeO}_2$  (21)

a) Pénétration et métabolisme

La pénétration se fait essentiellement par voie pulmonaire.

Au niveau sanguin, le sélénium pénètre dans les érythrocytes, où il est métabolisé et libéré dans le plasma sous forme liée aux protéines.

Le sélénium est alors distribué dans tout l'organisme: rate, coeur, muscles striés, poumons et phanères, mais surtout foie et rein.

L'excrétion urinaire est la plus importante, mais une faible partie est aussi éliminée par le foie et les poumons.

b) Mode d'action toxique

Le sélénium est un oligoélément essentiel. C'est notamment un constituant de la glutathion peroxydase.

A dose toxique, il a une action irritante sur la peau et les muqueuses.

c) Symptomatologie

Le sélénium est responsable:

- d'une odeur alliagée de l'haleine, qui disparaît au bout de 7 à 10 jours si le sujet est soustrait à l'exposition. Elle résulterait de l'élimination pulmonaire de diméthylséléniure;

- d'un goût métallique sur la langue;

- d'une irritation des voies respiratoires et des muqueuses oculaires;

- de dermatoses allergiques;

- de troubles généraux assez mal définis et assez subjectifs: pâleur, amaigrissement, lassitude, irritabilité, troubles gastro-intestinaux.



d) Valeurs limites (36)

TLV = 0,2 mg/m<sup>3</sup>.

e) Indemnisation (1)

Les affections professionnelles résultant de l'exposition aux dérivés minéraux du sélénium sont indemnisées au titre du 75ème tableau des maladies professionnelles.

B-3-18- LE PLATINE (6) P517

Le platine n'est pas très toxique, mais l'exposition trop prolongée à ses sels peut provoquer des allergies respiratoires (rhinites, asthme) ou cutanées (urticaire, eczema).

Valeurs limites :

VME = 1mg/m<sup>3</sup>

B-3-19- LE PALLADIUM

Sa toxicité est mal connue.

Il pourrait provoquer une dermite de contact.

B-3-20 - LE STRONTIUM (6) P533

Sa toxicité est mal connue.

Aucune intoxication humaine n'est rapportée.

B-3-21- LE TITANE: TiO<sub>2</sub> (6)P533

C'est un corps peu toxique .

Le titane est modérément irritant pour les voies respiratoires.

Quelques cas de fibroses ont été décrits, mais ils seraient plutôt dus aux éléments associés.

Valeurs limites: VME = 10 mg/m<sup>3</sup> (36)

B-3-22- LE BARYUM: BaO<sub>2</sub> (124)P95

La seule manifestation de l'exposition industrielle au baryum est une pneumoconiose bénigne, la barytose, caractérisée par des signes radiologiques (nodules) non accompagnés de troubles fonctionnels.

B-3-23- L'INDIUM (6) P506

Chez l'animal, l'inhalation d'oxyde d'indium est responsable de troubles pulmonaires et rénaux.

Aucune intoxication humaine n'a été signalée

B-3-24- LE MERCURE

Le mercure est un cas particulier. En effet, cet élément toxique n'est pas utilisé dans les usines visitées. Cependant, des ors d'une autre provenance peuvent en renfermer. Il convient donc de faire un bref rappel à son sujet.

a) Pénétration et métabolisme. (24) P123

En fait, les risques d'exposition en milieu professionnel aux dérivés inorganiques du mercure sont faibles.

L'absorption cutanée est faible. Le mercure peut aussi pénétrer par voie pulmonaire.

Le mercure est alors transporté dans différents organes où il est rapidement oxydé en iomercurique Hg<sup>++</sup>, qui peut se lier aux protéines sanguines et tissulaires.

Le mercure est ensuite excrété par le colon et les reins, et en faible % par la peau et la salive.

b) Toxicité chronique (6)P511

La principale manifestation de l'intoxication chronique est une encéphalopathie. Au début, les manifestations sont discrètes et peu spécifiques: céphalées,

asthénie, troubles de l'humeur et du sommeil...

A la phase d'état apparaissent un tremblement puis un syndrome cérébelleux et une importante détérioration intellectuelle.

Une stomatite et une gingivite sont généralement associées.

Les éruptions cutanées allergiques sont fréquentes ( urticaire, eczéma, érythrodermie...).

L'atteinte neurologique périphérique est presque toujours latente cliniquement.

Le mercure peut également être responsable d'une glomérulonéphrite extramembraneuse de mécanisme immunologique.

c) Valeurs limites (36)

$$\text{VME} = 0,1 \text{ mg/m}^3$$

d) Indemnisation (1)

Les affections provoquées par le mercure et ses dérivés sont indemnisés selon le tableau N°2 des maladies professionnelles.

## B-4- LES SOLVANTS.

### B-4-1- LES ESSENCES ET DERIVES A BASE D'HYDROCARBURES NON SUBSTITUES.

#### B-4-1-1- L'essence de térébenthine (15)P16

##### a) Constitution

Elle est obtenue par distillation des oléo-résines du pin maritime.

C'est un mélange de dérivés terpéniques en  $C_{10}H_{16}$ .

La composition est variable d'un composé à l'autre. Les principaux constituants sont le  $\alpha$  pinène et le  $\beta$  pinène. On peut également y trouver divers produits tels que le camphène, le dipenthène, le myrcène, le  $\beta$  phéllendrène...

Certaines essences de provenance étrangère contiennent des quantités non négligeables de  $\Delta^3$  carène.

##### b) Absorption

Elle est très bonne par voie cutanée, mais les dérivés terpéniques pénètrent eux aussi par voie pulmonaire.

##### c) Symptomatologie

- L'essence de térébenthine est responsable de dermatoses irritatives et allergiques. Selon l'origine géographique, elle est plus ou moins allergisante. L'essence provenant des pays nordiques provoque fréquemment des eczemas, alors que celle produite dans les landes est à peu près inoffensive.

La nature chimique de l'allergène n'est pas encore précisée.

Cependant, les essences les plus allergisantes sont celles contenant du  $\Delta^3$  carène.

Par contre, il est prouvé que l'essence vieillie est plus allergisante, suite à des phénomènes d'oxydation.

- Elle est également irritante pour les voies respiratoires.

A forte concentration elle peut provoquer des troubles nerveux (convulsions, troubles de l'équilibre) et une atteinte rénale (albumine et hématurie).

d) Valeurs limites (36)

VME = 500 mg/m<sup>3</sup>

e) Indemnisation (1)

Les dermatoses allergiques sont indemnisées au titre du 65ème tableau des maladies professionnelles.

B-4-1-2- Les essences naturelles

Essence de citronnelle

Essence de romarin

Essence de lavande

Elles sont également constituées de dérivés terpéniques.

Il n'a pas été rapporté d'intoxication chronique.

B-4-1-3- Le colophane

Il est obtenu par distillation des essences de térébenthine, puis retrait des huiles essentielles.

C'est un produit atoxique.

B-4-1-4- Le white spirit (37)

a) Constitution

C'est un produit de distillation du pétrole.

Il contient environ 80% d'hydrocarbures aliphatiques (paraffiniques ou naphté-  
niques) et 20% d'hydrocarbures aromatiques, correspondant presque exclusivement  
à des hydrocarbures benzéniques (traces de toluène, xylène, éthylbenzène, trimé-  
thylbenzène...).

b) Toxicité

- Cutanée: par contact fréquent ou prolongé avec la peau, le white spirit détruit le film hydro-lipidique cutané et peut provoquer des dermatoses, de

gravité variable, avec risques d'allergie secondaire.

- Sur les muqueuses: les vapeurs sont irritantes. A forte concentration elles exercent une action narcotique sur le système nerveux central, soit légère (céphalées, vertiges, somnolence), soit grave (perte de connaissance avec parfois troubles convulsifs).

c) Indemnisation (1)

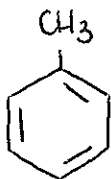
Les affections engendrées par l'utilisation du white spirit, sont indemnisées au titre du 84ème tableau des maladies professionnelles.

B-4-2- LES HYDROCARBURES AROMATIQUES NON HALOGENES

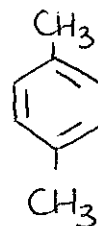
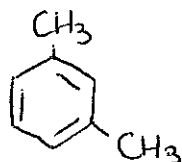
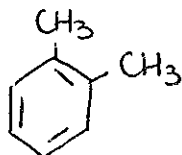
Le benzène est le composé aromatique le plus toxique, mais il n'est pas utilisé dans l'industrie porcelainière. Seuls sont employés les homologues supérieurs.

a) Les différents composés

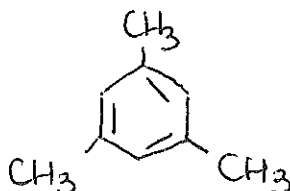
- Toluol: c'est le nom commercial du toluène. Le toluol peut aussi contenir du benzène et du xylène.



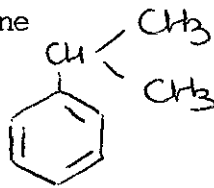
- xylol: c'est un mélange des trois isomères du xylène (ortho, para et principalement méta). Il renferme aussi des impuretés de toluène et de benzène.



- 1,2,5 triméthylbenzène



- Isopropylbenzène : cumène



#### b) Absorption et métabolisme (24)P189

En milieu professionnel, l'absorption se fait par voie pulmonaire, et accessoirement par voie cutanée.

- Le toluène absorbé est en partie éliminé avec l'air expiré (15 à 20%) et pour les 80% restants oxydé en acide benzoïque qui, après conjugaison avec la glycine s'élimine sous forme d'acide hippurique dans les urines. Il n'engendre donc que très peu de dérivés phénolés. (33)

Le xylène est principalement métabolisé en acide toluïque pour donner ensuite naissance à de l'acide méthylhippurique. La voie principale d'élimination est le rein. (38)

- Le 1,2,5 triméthylbenzène subit également dans l'organisme une oxydation en acide mésitylénique (qui est l'acide 3-5 diméthylbenzoïque) qui se conjugue avec la glycine pour former l'acide 3-5 diméthylhippurique.

- Enfin, le cumène est métabolisé dans l'organisme en diméthylphénylcarbinol, méthylbenzylcarbinol et acide 2 phénylpropionique.

#### c) Symptomatologie

L'intoxication chronique a longtemps été confondue avec celle du benzène.

Cependant, il semblerait que les homologues supérieurs à l'état pur soient dépourvus d'action hématopoïétique (124)P191.

Mais, comme beaucoup de produits commerciaux contiennent encore du benzène, ils pourront aussi donner des troubles hématologiques :

- diminution des érythrocytes, d'où anémie, pâleur et syndrome hémolytique, dû à une fragilité des hématies;

- leucopénie: diminution des lignées blanches, essentiellement les polynucléaires neutrophiles;

-Thrombopénie provoquant des syndromes hémorragiques.

Les homologues supérieurs du benzène sont responsables de troubles gastro-intestinaux : nausées, vomissements et anorexie.

Ils provoquent un syndrome psycho-organique, réversible ou pas, associant des troubles de la mémoire, de la concentration, de la personnalité, une insomnie, une diminution des performances intellectuelles sans troubles objectifs ni altération de l' EEG.

Cependant, ces troubles sont souvent provoqués par l'utilisation concomittente de plusieurs solvants et il est difficile de séparer les responsabilités.

Ils peuvent aussi produire une atteinte hépatique et rénale.

Enfin, leur action dégraissante favorise le développement des dermatites.

#### d) Valeurs limités (36)

VME toluène =  $375 \text{ mg/m}^3$

VLE toluène =  $550 \text{ mg/m}^3$

VME xylène =  $240 \text{ mg/m}^3$

VLE xylène =  $650 \text{ mg/m}^3$

VME cumène =  $245 \text{ mg/m}^3$

#### e) Indemnisation (1)

Les affections gastro-intestinales provoquées par le benzène, le toluène et les xylènes sont indemnisées par le tableau 4 bis du régime général des maladies professionnelles.

### B-4-3- LES HYDROCARBURES HALOGENES.

#### a) Les différents composés

- Les dérivés du méthane :

dichlorométhane = chlorure de méthylène  $\text{CH}_2\text{=CL}_2$



trichlorométhane = chloroforme  $\text{C}-\text{Cl}_3$

- les dérivés de l'éthane

1-1-1 trichloréthane=méthylchloroforme  $\text{CH}_3-\text{CCl}_3$

- les dérivés de l'éthylène

trichloréthylène  $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$

#### b) Absorption et métabolisme (24)P202

Les solvants aliphatiques chlorés sont très liposolubles et ont une action irritante à plusieurs niveaux.

L'irritation provoque une modification de la perméabilité cellulaire, d'où plasmolyse. L'absorption se fait par voies respiratoire ou cutanée.

Les dérivés chlorés se fixent sélectivement sur le système nerveux central, où ils ont une action narcotique, mais aussi sur les fibres nerveuses.

Ils sont métabolisés au niveau du foie, avec libération du carbure et de l'halogène, ce dernier provoquant une dégénérescence du tissu hépatique et un syndrome ictérique.

Enfin, l'élimination se fait par voie rénale ou entérohépatique.

#### c) Toxicité générale

Ce sont des toxiques du système nerveux, du foie et des reins. Ils sont responsables:

- d'une excitation centrale générale avec insomnies, vertiges, anxiété, tremblements, diminution des capacités intellectuelles, troubles des organes des sens;
- de symptômes périphériques : polynévrite, notamment au niveau du nerf optique (diminution de la capacité visuelle);
- d'une atteinte rénale : néphrite ;
- d'une atteinte hépatique : ictère;
- d'un syndrome digestif : douleurs intestinales, nausées, vomissements ;
- ils possèdent une action dégraissante et sont donc des irritants cutanés;
- enfin, plusieurs d'entre eux se sont révélés cancérogènes, en particulier les

dérivés avec des doubles liaisons. Les dérivés de l'éthylène donnent en effet naissance à des dérivés epoxydés in vivo dont certains sont très réactionnels et capables de se fixer sur l'ADN (action mutagène).

d) Particularités des différents composés

- Le chloroforme : son métabolisme a été étudié chez l'homme. La majeure partie est éliminée par voie pulmonaire, soit inchangée, soit sous forme de CO<sub>2</sub>.

l'exposition répétée produit une atteinte hépatique et rénale, ainsi qu'une irritation cutanée.

- Le 1,1,1 trichloréthane : L'absorption pulmonaire (20 à 40 % de la quantité inspirée) est plus faible que celle des autres solvants chlorés, en raison d'un coefficient de partage sang/air plus bas et d'une faible métabolisation.

Il est essentiellement excrété dans l'air expiré.

L'exposition répétée ne semble pas exercer d'action neurotoxique périphérique.

La toxicité pour le foie et les reins est faible.

Seule l'inhalation de fortes concentrations produit une dépression du système nerveux central.

- Le trichloréthylène : C'est essentiellement un toxique du système nerveux central et du foie.

70 à 80 % du trichloréthylène inhalé est retenu dans l'organisme.

Une faible partie est éliminée par les voies pulmonaires, sous forme inchangée. La majeure partie est transformée en hydrate de chloral, puis en acide trichloracétique et en trichloréthanol excrétés par voie urinaire.

L'exposition prolongée au trichloréthylène peut engendrer une dégénérescence nerveuse progressive :

. atteinte des nerfs crâniens : perte des sensations gustatives, atteinte du nerf optique ;

. fatigue, céphalées ;

. vertiges, nausées.

- chlorure de méthylène : Après arrêt de l'exposition, le chlorure de méthylène est rapidement éliminé par la voie pulmonaire, principalement inchangé et en partie sous forme de CO<sub>2</sub>, CO et d'un métabolite inconnu.

Il exerce une action déprimante sur le système nerveux central.

Il est cependant moins toxique que les autres dérivés chlorés du méthane.

En particulier, il n'est guère hépatotoxique.

#### e) Valeurs limites (36)

VME chlorure de méthylène = 360 mg/m<sup>3</sup>

VLE chlorure de méthylène = 1800 mg/m<sup>3</sup>

VME chloroforme = 25 mg/m<sup>3</sup>

VLE chloroforme = 250 mg/m<sup>3</sup>

VME méthylchloroforme = 1550 mg/m<sup>3</sup>

VLE méthylchloroforme = 2800 mg/m<sup>3</sup>

VME trichloréthylène = 405 mg/m<sup>3</sup>

VLE trichloréthylène = 1080 mg/m<sup>3</sup>

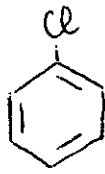
#### f) Indemnisation (1)

Les affections professionnelles provoquées par les 4 dérivés rencontrés sont indemnisées suivant le 12<sup>ème</sup> tableau des maladies professionnelles.

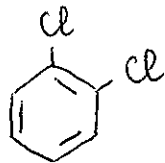
### B-4-3-2 Les hydrocarbures aromatiques chlorés

#### a) Toxicité

- Monochlorobenzène



- Orthodichlorobenzène (1,2 dichlorobenzène)



Le monochlorobenzène provoque, lors d'une imprégnation chronique, des troubles neurologiques, notamment une altération de la vigilance.

Les données expérimentales signalent une atteinte hépatique cytolytique et une atteinte rénale, mais les observations humaines sont exceptionnelles. (6 P 612)

Il ne semble pas posséder l'action myélotoxique du benzène. (23 P 257)

L'orthodichlorobenzène peut, par son effet irritant, entraîner des dermatites de contact.

Expérimentalement, c'est un toxique hépatique, mais les cas de toxicité humaine sont rarissimes.

b) Valeurs limites : (36)

VME monochlorobenzène = 350 mg/m<sup>3</sup>

VME dichlorobenzène = 300 mg/m<sup>3</sup>

c) Indemnisation : (1)

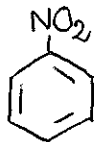
Les affections cutanées et les accidents nerveux provoqués par les chlorobenzènes sont indemnisés selon le 9 ème tableau des maladies professionnelles.

## B-4-4- LES DERIVES AMINES ET NITRES

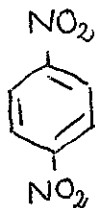
### B-4-4-1- Les dérivés aminés aromatiques

#### a) Les différents composés

- Mononitrobenzène = huile de mirbane



- Paradinitrobenzène



Ils produisent la même symptomatologie.

#### b) Absorption

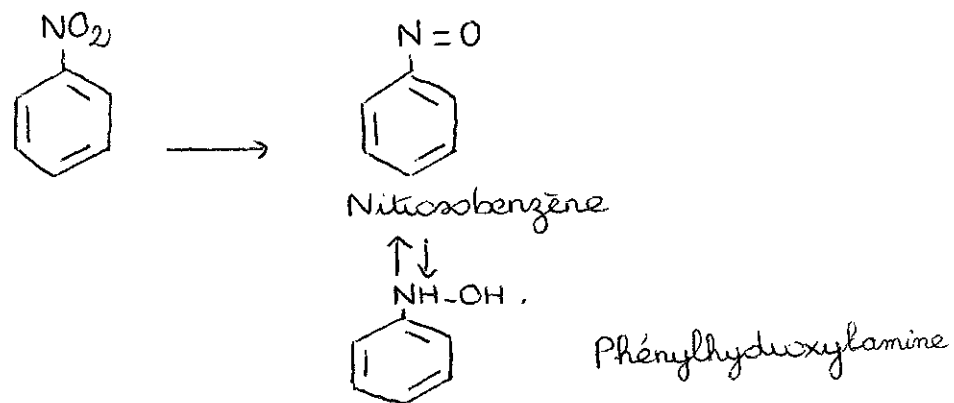
Les composés aromatiques nitrés peuvent pénétrer par toutes les voies, mais l'absorption percutanée (vêtements souillés) et l'inhalation de vapeurs représentent les principales causes d'intoxication dans l'industrie.

#### c) Mode d'action toxique(24 P 224), (6 P 684).

Ces composés sont caractérisés par leur action méthémoglobinisante, c'est à dire qu'ils oxydent le fer ferreux de l'hémoglobine ( $Fe^{++}$ ) en fer ferrique ( $Fe^{+++}$ ). La méthémoglobine ne peut servir au transport de l'oxygène dans les tissus.

Leur action n'est pas directe, mais se fait par l'intermédiaire de métabolites formés dans l'organisme.

Dans le sang le nitrobenzène est transformé en un système redox, la phénylhydroxylamine qui est en équilibre avec sa forme oxydée, selon le schéma suivant :



La phénylhydroxylamine est ensuite lentement métabolisée en aminophénol éliminé dans les urines.

#### d) Symptomatologie

La méthémoglobine provoque une cyanose plus ou moins importante selon le degré d'atteinte. Elle concerne d'abord les ongles, les lèvres ou les oreilles, puis s'étend à la peau.

A la suite de l'anoxie tissulaire (manque d'oxygène) il se développe une anémie pouvant être hémolytique. L'accès d'hémolyse est favorisé si les globules rouges sont déficients en glucose 6 phosphate deshydrogénase.

Il y a également apparition d'un ictère, la méthémoglobine étant un toxique cytolytique.

#### e) Valeurs limites (36)

VME nitrobenzène = 5 mg/m<sup>3</sup>

VME dinitrobenzène = 1 mg/m<sup>3</sup>

#### f) Indemnisation (1)

La cyanose, l'anémie et le subictère provoqués par le nitro et le dinitrobenzène sont pris en charge selon le 13<sup>ème</sup> tableau des maladies professionnelles.

#### B-4-4-2- Les aminés aliphatiques

Elles seront étudiées ultérieurement avec les durcisseurs.

## B-4-5- LES ALCOOLS

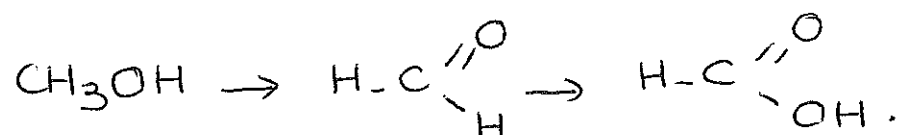
B-4-5-1- Le méthanol = alcool méthylique : CH<sub>3</sub>OH

### - Absorption et métabolisme :

L'intoxication se fait par inhalation ou par voie transcutanée. La distribution dans l'organisme suit celle de l'eau.

Le méthanol est métabolisé et excrété cinq fois moins vite que l'éthanol, ce qui fait que l'imprégnation est beaucoup plus importante.

Il possède en outre une propriété toxique propre : au cours de son métabolisme hépatique il donne naissance à <sup>du</sup>formaldéhyde, puis à de l'acide formique... (15 P 209)



L'acide formique est libéré dans le sang et distribué dans l'organisme. Il complexe le Fe<sup>++</sup> et le soustrait à ses sites enzymatiques habituels (déshydrogénase, cytochrome oxydase) qui sont inhibés. Il y a alors arrêt de la combustion cellulaire par anoxie (manque d'oxygène) et dégénérescence graisseuse des tissus. Le foie, l'oeil et le rein sont touchés.

### - symptomatologie :

Des troubles visuels peuvent constituer le premier signe : apparition progressive d'un flou visuel, puis diminution progressive du champ visuel.

Il provoque également une irritation des muqueuses (yeux, nez), des céphalées, des vertiges et des troubles digestifs. (20 P 35)

### b) L'éthanol/CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

L'inhalation de vapeurs toxiques d'éthanol se produit

rarement dans l'industrie. Il peut être considéré comme un solvant inoffensif.

- Métabolisme :

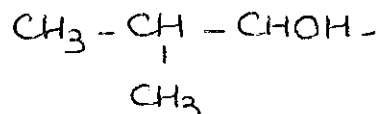
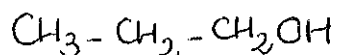
L'éthanol est une substance hydrophile, rapidement résorbée par les alvéoles pulmonaires.

Sa distribution suit celle de l'eau, Il est ensuite oxydé en acétaldéhyde, puis en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

- symptomatologie : (24)

Une exposition à des concentrations élevées peut néanmoins entraîner une irritation des muqueuses des voies respiratoires et des yeux, des céphalées, des vertiges, un état d'ébriété et de somnolence.

c) Le propanol et l'isopropanol



- Absorption et métabolisme :

La contamination peut se faire par inhalation ou résorption cutanée.

C'est un produit irritant pour les muqueuses et la peau.

Il serait également responsable d'une dépression du système nerveux central, semblable à celle rencontrée avec l'éthanol. (15)

Selon d'autres auteurs aucun effet toxique n'aurait été attribué à leur usage industriel (24)

d) Le butanol : CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH

C'est un alcool peu toxique.

Il est absorbé par voie pulmonaire (vapeurs) et par voie cutanée (contact avec la solution).

La majeure partie est métabolisée dans l'organisme et éliminée sous forme d'eau et de CO<sub>2</sub>.

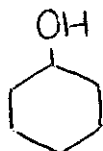


éliminée sous forme de CO<sub>2</sub>

Une exposition à ses vapeurs peut provoquer une irritation des yeux, de la gorge et du nez, ainsi que des dermatites de contact.

#### B-4-5-2- Les monoalcools cycliques

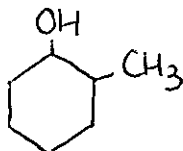
##### a) Le cyclohexanol



Les vapeurs sont irritantes pour les yeux, le nez et la gorge. (24)

En cas de contact prolongé avec la peau il y a risque de dermatose, sans effet allergisant.

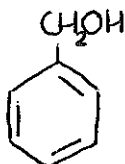
##### b) Le méthylcyclohexanol



Il n'a pas été rapporté de toxicité.

#### B-4-5-3( Les monoalcools aromatiques

L'alcool benzylique



L'exposition à ses vapeurs peut entraîner des céphalées, vertiges, nausées et vomissements. (24)

Il produit une irritation cutanéomuqueuse et oculaire. (4)

#### B-4-6- LES GLYCOLS ET LEURS DERIVES

Les glycols sont des composés possédant deux fonctions alcools. L'éthylène glycol est le plus toxique d'entre eux, mais il n'a pas été rencontré. Seuls sont utilisés ses homologues supérieurs.

##### a) Les glycols

- le triéthylène glycol :  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  (38 P 395)

Son métabolisme est mal connu, il subit probablement une série d'oxydations sur les fonctions alcools primaires.

La production de monomères d'éthylène glycol, si elle existe, est certainement très faible.

Il n'est toxique qu'à la suite d'ingestions de très fortes doses.

(6 P 635)

- Les polyéthylènesglycol :  $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  (23 P 395)

Les polyéthylènes glycols de poids moléculaire supérieur à 200 sont atoxiques.

- Le propylène glycol :  $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$

C'est un composé atoxique.

- L'hexylène glycol :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$

Sa toxicité est mal connue.

Il serait irritant pour la peau et les muqueuses. (20 P 306)

##### b) Les éthers de glycol

Ils résultent de la combinaison d'un glycol avec 1 ou 2 molécules d'alcool. (23 P 395)

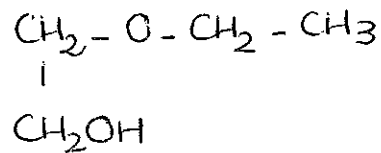
Il existe de nombreux dérivés, que l'on peut classer en deux familles ; ceux de l'oxyde d'éthylène et ceux dérivés de l'oxyde de propylène.

Le plus toxique d'entre eux est le méthylglycol, mais il

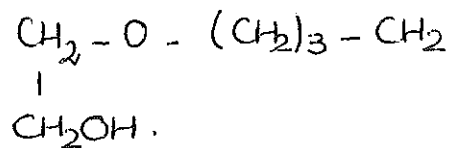
n'a pas été retrouvé.

Sont utilisés :

- L'éthylglycol : Ethylcellosolve ou cellosolve  
=Ether monoéthylique de l'éthylène glycol  
=2 Ethoxyéthanol  
=Ethoxol  
=EG



- Le 2 éthoxyéthylacétate : dérivé du précédent.
- Le butylglycol : Ether butylique de l'éthylène glycol.  
=2 Butoxyéthanol  
=BG



- Le méthylpropylène glycol = MPG

- Absorption :

Elle se fait principalement par inhalation et par contact cutané.

- Toxicité : (17)et(34)

Elle a été mise en évidence à la suite d'observations humaines et confirmée par les expérimentations animales.

L'EG peut provoquer une anémie et une encéphalopathie toxique à la suite d'expositions répétées.

Chez l'animal on a mis en évidence une toxicité sur la reproduction, avec dégénérescence testiculaire, toxicité foetale et tératogénèse.

Il provoquerait une diminution du taux de globules blancs et de viabilité des globules rouges.

Le BG n'aurait pas d'effets tératogènes ou testiculaires, mais

uniquement hématologiques.

Des atteintes hépatiques et rénales ont été également décrites chez l'animal.

Le MPG ne provoque pas d'altération du système hématopoïétique ni d'altérations testiculaires chez l'animal.

- Mode d'action toxique possible :

Les testicules, la moelle osseuse ont en commun de grandes capacités de cellules à division et à multiplication rapides. Il se peut donc que les éthers de glycol affectent un ou plusieurs processus de la division cellulaire.

Les relations entre l'activité biologique des produits et leur structure n'ont pas été clairement définies.

Cependant, les effets sur les testicules et la moelle osseuse seraient plus importants chez les composés de bas PM (EG), alors que les effets hémolytiques seraient plus marqués chez les homologues supérieurs (BG).

Il n'y aurait pas de relation entre la structure chimique et la foetotoxicité. Cet effet n'a été retrouvé qu'avec l'EG.

- Valeurs limites : (36)

VME Ethylglycol = 19 mg/m<sup>3</sup>

VME Butylglycol = 120 mg/m<sup>3</sup>

B-4-7- LES CETONES

B-4-7-1- Absorption et métabolisme (6 et 20)

La lipophilie des cétones leur confère des propriétés communes à tous les solvants organiques.

Elles sont absorbées par les voies respiratoire et percutanée.

L'inhalation constitue la voie d'entrée la plus fréquente, en raison de la grande volatilité des cétones. En fait, les intoxications sont assez rares, en raison du signal d'alarme que constitue l'irritation des conjonctives et des voies aériennes,

caractéristique des formes mineures d'intoxication.

La pénétration à travers la peau se fait uniquement en cas de lésion de l'épiderme.

Les cétones sont irritantes car elles dissolvent les lipides des téguments.

Elles se concentrent ensuite au niveau du système nerveux central.

La principale voie métabolique des cétones aliphatiques est une série d'oxydations des C en  $\alpha + 1$  et en  $\omega - 1$ .

Les produits dont l'un des métabolites est une dicétone sont responsables, après des intoxications répétées, d'axonopathies centrales et périphériques.

Les dicétones sont des substances électrophiles qui réagissent avec les constituants protéiques du neurone et forme des amas obstruant l'axone, au niveau d'un noeud de Ranvier.

Cliniquement, le tableau le plus souvent observé est celui d'une polynévrite sensitivo-motrice ascendante des quatre membres.

L'atteinte centrale est habituellement au second plan mais les voies pyramidales, spinocérébelleuses et optiques sont fréquemment atteintes. (6) P649.

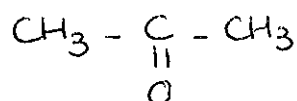
#### B-4-7-2- Toxicité générale des cétones (6)P649.

L'exposition répétée peut être responsable d'une encéphalopathie dont les manifestations initiales sont discrètes et peu spécifiques (asthénie, céphalées, irritabilité, troubles du sommeil, difficultés de concentration, troubles mnésiques...).

Si l'intoxication est répétée, des signes déficitaires plus nets apparaissent : détérioration intellectuelle, troubles psychiatriques.

B-4-7-3- Toxicité des différentes cétones rencontrées.

a) Acétone = diméthylcétone (24)P241, (6)P646.



C'est le principal représentant du groupe des cétones.

L'acétone est transformée en 1,2 propanediol, qui est ensuite incorporé au métabolisme du glucose.

L'élimination se fait par voie pulmonaire pour 40 à 70%, et pour 30% dans les urines, sous forme inchangée ou métabolisée (acide acéto-acétique et acide  $\beta$  hydroxybutyrique).

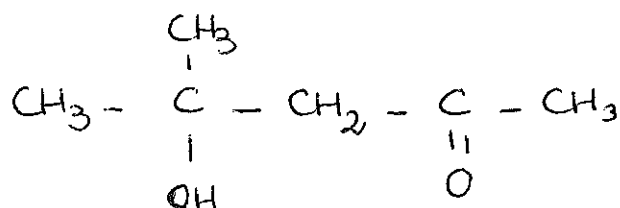
L'inocuité pour l'homme aux concentrations maximales admises dans l'industrie semble acquise. Cependant, une irritation des voies respiratoires et des yeux existe pour la plupart des sujets, pour des concentrations inférieures aux valeurs limites admises.

En application cutanée unique on peut observer un érythème et un léger oedème.

Au cours d'expositions prolongées, en dehors des phénomènes d'irritation oculaire et respiratoire, il est parfois noté des signes neurologiques subjectifs (asthénie, somnolence, vertiges).

Au niveau cutané, une dermatose d'irritation est possible.

b) Diacétone alcool = 4-hydroxy 4-méthyl pentane-2 one  
= alcool diacétonique (6)

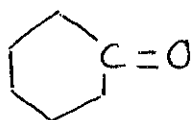


L'alcool diacétonique est dangereux en cas d'inhalation ou de contact avec la peau.

Il provoque une irritation, une dépression du système nerveux central et une cytolyse hépatique.

Enfin, il pourrait causer des malformations.

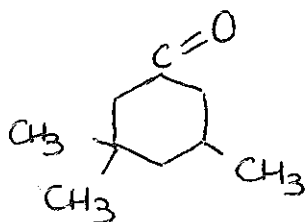
c) Cyclohexanone.



Comme les autres cétones, elle possède un effet irritant et un effet dépresseur du système nerveux central.

En outre, elle a été responsable de cataractes, d'une cytolyse hépatique, de néphropathies tubulaires et de lymphocytose suivie de lymphopénie.

d) Isophorone = triméthyl 3,5,5 cyclohexène 2 one 1 (35).



Le risque d'exposition à l'isophorone dans l'industrie est faible, et ce grâce à sa faible volatilité.

Après inhalation cependant, le produit est retrouvé au niveau des reins, et, à un degré moindre, au niveau des surrénales, du foie, du pancréas et du cerveau.

Ensuite, une partie est éliminée sous forme inchangée dans l'air expiré et les urines. Une autre partie est métabolisée et les produits de transformation sont éliminés sous forme libre ou glycuconjuguée dans les urines.

L'isophorone est irritante pour les muqueuses (yeux, voies respiratoires).

Elle peut aussi être responsable de troubles généraux mineurs (malaises, fatigue...).

B-4-7-7- Valeurs maximales (36).

VME acétone =  $1800 \text{ mg/m}^3$

VME diacétone alcool =  $240 \text{ mg/m}^3$

VME cyclohexanone =  $100 \text{ mg/m}^3$

VME isophorone =  $25 \text{ mg/m}^3$

B-4-8- LES ALDEHYDES (6).

Ce sont des substances chimiques dont la molécule contient une ou plusieurs fonctions CHO, qui sont très réactives.

Les aldéhydes réagissent avec les protéines et les acides aminés, d'où une action irritante.

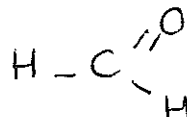
Dans l'organisme, les aldéhydes sont rapidement oxydés en acides carboxyliques par des aldéhydes déshydrogénases.

Ils peuvent également être réduits en alcools primaires ou conjugués avec le glutathion, dont le rôle est de protéger les structures



cellulaires contre l'agression des substances électrophiles, telles que les aldéhydes.

a) Le formol = formaldéhyde (5).



- Métabolisme:

Le formol est absorbé par voie respiratoire ou percutanée.

En fait, à doses faibles ou modérées, la plus grande partie se lie avec des substances nucléophiles présentes au niveau des revêtements superficiels et n'est pas absorbée.

La quantité de formol absorbée n'est élevée qu'en cas de contamination massive des téguments.

La distribution se fait d'abord au niveau des organes richement vascularisés, puis au niveau des tissus à renouvellement cellulaire rapide (organes hématopoïétiques, muqueuses intestinales) ou à synthèse protéique élevée (pancréas exocrine, glandes salivaires).

- Toxicité :

C'est un irritant puissant de la peau, des yeux et des muqueuses respiratoires (bronchopathies chroniques).

Il agit aussi comme sensibilisant : il peut provoquer des maladies allergiques cutanées (urticaire, eczéma), oculaires (blépharocconjunctivites) ou respiratoires (rhinite, asthme).

Le formol serait doué d'une faible activité cancérigène, mise en évidence chez le rat.

Les études réalisées sur les populations humaines exposées sont peu nombreuses et discordantes, mais la cancérogénécité du formol

chez l'espèce humaine n'est pas démontrée.

Chez l'animal, le formaldéhyde est fœtotoxique, il ne semble pas tératogène.

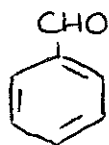
- Valeurs limites : (36)

VLE =  $3\text{mg/m}^3$

- Indemnisation :

Les affections provoquées par l'aldéhyde formique sont prises en charge selon le 43ème tableau des maladies professionnelles.

b) Le benzaldéhyde = aldéhyde benzoïque (6)P665.



C'est un produit caustique à forte concentration.

Sa toxicité systémique est mal connue.

Des eczèmes de contact, ont été observés après exposition répétée.

#### B-4-9- LES ACIDES, ANHYDRIDES ET ESTERS:

B-4-9-1- L'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Comme toute vapeur acide, il produit une irritation de la peau, des yeux et des muqueuses respiratoires. (24)P261.

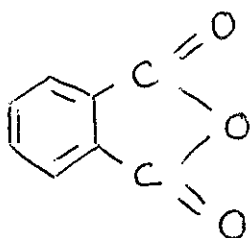
Il est en outre responsable d'une érosion des dents. En effet, les vapeurs acides inhalées se condensent dans la bouche ; la salive acidifiée décalcifie la substance dentaire et la rend plus sensible aux actions mécaniques et moins résistante aux bactéries. Il y a alors destruction des substances organiques et minérales de la dent,

se manifestant d'abord par un jaunissement et une sensibilité au changement de température, puis par une perte de matière.

Valeur limite : (36)

VME = 25 mg/m<sup>3</sup>

B-4-9-2- L'anhydride phtalique. (11)P931, (18)P49



a) Toxicité

C'est un irritant et un allergisant.

Il est très irritant pour la peau et surtout pour les muqueuses oculaires et respiratoires.

On observe :

- des blépharo-conjonctivites et plus rarement des kératites bénignes.

- des rhinites avec épistaxis, des pharyngites, des laryngites, parfois même des trachéobronchites avec toux, expectoration et dyspnée.

Comme c'est un sensibilisant, il va provoquer des allergies cutanées (urticaire, eczéma), respiratoires (rhinites, asthme).

On peut aussi constater des signes généraux d'intoxication chronique : asthénie, amaigrissement.

b) Valeur limite :(36)

VLE = 6mg/m<sup>3</sup>

c) Indemnisation : (1)

L'asthme provoqué par l'anhydride phtalique est indemnisé par le 66ème tableau des maladies professionnelles de mécanisme allergique.

B-4-9-3- Les esters (24)P261

a) Métabolisme et toxicité générale.

Les esters organiques sont des composés formés par la réaction entre un acide et un alcool.

Ils peuvent donc être hydrolysés dans l'organisme et libérer les constituants de base. Cette hydrolyse se fait spontanément ou par l'intermédiaire d'estérases plasmatiques et hépatiques.

Ils possèdent une bonne solubilité dans le plasma, ce qui fait que le passage de l'alvéole vers le capillaire pulmonaire est facile.

Enfin, l'excrétion se fait par les voies pulmonaires et urinaires.

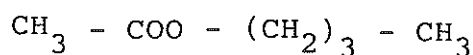
Les esters ont une action anesthésiante et irritante. Les composés les plus liposolubles (poids moléculaire élevé) sont les plus anesthésiants. Tous les esters, quel que soit leur poids moléculaire, ont une action irritative, ce qui préserve de l'inhalation en grandes quantités et empêche finalement les effets anesthésiques de se manifester.

A l'exception des effets irritants sur les muqueuses, les esters ne semblent pas exercer de toxicité cumulative.

En fait, les esters aliphatiques saturés sont parmi les moins toxiques des solvants organiques.

b) Les esters rencontrés

- Acétate de butyle = ester butylique de l'acide acétique



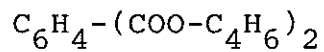
VME = 710 mg/m<sup>3</sup>

VLE = 940 mg/m<sup>3</sup>

- Lactate d'éthyle :  $\text{CH}_3\text{-CH-COO-C}_2\text{H}_5$

Ces deux esters sont considérés comme non toxiques.

- Phtalate de butyle = phtalate de dibutyle



Le phtalate de dibutyle exerce une action irritante sur les muqueuses oculaires et respiratoires.

Toutefois, sa faible volatilité explique la rareté des intoxications professionnelles. On a surtout signalé des conjonctivites, des rhino-pharyngites et bronchites et, exceptionnellement de l'albuminurie.

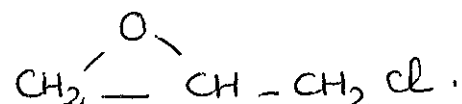
VME = 5 mg/m<sup>3</sup>

## B-5- LES RESINES.

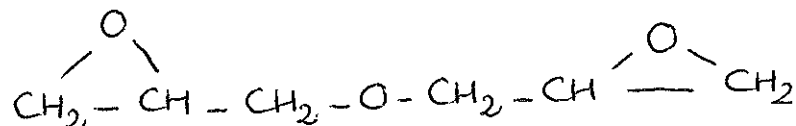
### B-5-1- LES RESINES EPOXY

a) Principaux composés epoxy

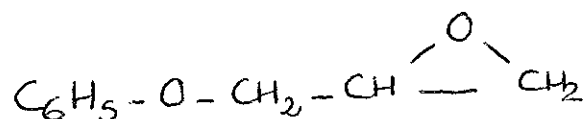
- Epichlorhydrine = 1 chloro 2,3 epoxypropane  
= chlorométhyloxirane



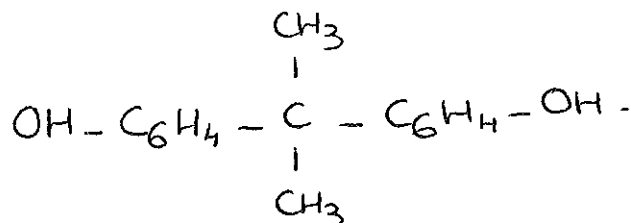
- Diglycidyl éther



- Phénylglycidyléther



- Bisphénol A = 2,2 parahydroxyphényl propane



- 1 epoxy éthyl 3,4 epoxy cyclohexane

b) Toxicité générale des composés epoxy (20)P259

Ils exercent une action :

- dépressive sur le système nerveux central
- irritante très intense sur la peau et les yeux, en cas de contact avec des solutions même diluées. Cette irritation se présente sous forme d'érythème, gonflement, papule, vésicule. Elle sur-

vient lors de la première exposition. L'intensité de la réaction dépend de la concentration de la substance, de la durée d'exposition et des conditions cutanées locales. La lésion est nettement délimitée. L'inhalation de vapeurs ou d'aérosols peut provoquer un oedème pulmonaire et une pneumopathie caustique.

Il convient de noter un effet secondaire positif de cette irritation très marquée des voies aériennes supérieures : elle permet d'éviter l'exposition à des concentrations élevées.

- De sensibilisation cutanée responsable de dermatites de contact, ainsi que d'accidents allergiques.

Elle survient sur une minorité de sujets exposés, sauf s'il s'agit d'un allergisant puissant.

Les premiers contacts n'entraînent généralement pas de lésions, sauf si la substance est en même temps un irritant primaire.

La surface de la lésion est mal délimitée.

- Radiomimétique avec dépression de la moelle osseuse, action cancérigène et effet mutagène.

### c) Mécanisme d'action (24)P340.

Il s'agirait d'une hypersensibilité de type cellulaire retardé.

La substance se comporte comme un haptène qui, appliqué sur la peau, se combine avec une macromolécule épidermique (protéine mucopolysaccharidique) pour former un antigène complet.

Celui-ci pénètre dans le derme et est phagocyté par un macrophage. Le macrophage informe des lymphocytes T qui sont transportés dans les ganglions lymphatiques régionaux où ils subissent une transformation lymphoblastique.

Ces lymphoblastes donnent naissance à des lymphocytes sensibilisés porteurs d'un anticorps sessile sur leur membrane. Ceux-ci se dissé-

minent ensuite dans l'ensemble du tissu cutané. A partir de ce moment, la peau manifeste une réaction allergique chaque fois qu'elle rentre en contact avec la substance allergisante, c'est à dire l'haptène. L'ensemble de ces réactions peut prendre de 7 à 30 jours.

La réaction qui se développe lors de la réapplication du produit prend de 24 à 48 heures pour se constituer.

#### d) Toxicités particulières

- Epichlorhydrine (24)P347, (7)

L'épichlorhydrine peut pénétrer dans l'organisme par inhalation, contact cutané et ingestion.

Elle est principalement métabolisée in vivo.

Les principales voies d'élimination sont les voies pulmonaires, sous forme de CO<sub>2</sub>, et rénales.

L'intoxication chronique se résume à des manifestations cutanées allergiques.

Les bronches semblent moins affectées par les phénomènes allergiques.

Aucune atteinte rénale ne semble avoir été signalée.

L'action cancérogène a été démontrée chez le rat, et semblerait se confirmer chez l'homme.

Une enquête effectuée chez des personnes exposées à l'épichlorhydrine a montré une augmentation du nombre de cancers en certaines localisations ( bronches, leucémies).

Bien que cette étude ne soit pas numériquement très significative, il ne faut pas négliger ce risque.

Par contre, l'épichlorhydrine n'est pas tératogène.

VLE = 10 mg/m<sup>3</sup>



- Phénylglycidyléther (20)P347

Il est surtout irritant pour les muqueuses et allergisant, provoquant des eczémas de contact.

e) Indemnisation (1)

Les dermatites eczématiformes provoquées par l'utilisation des résines epoxy sont indemnisées selon le 81ème tableau des maladies professionnelles.

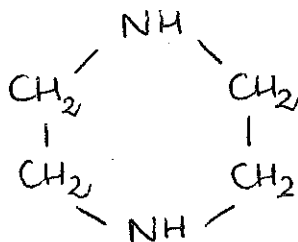
#### B-5-2- LES DURCISSEURS EMPLOYÉS AVEC LES RESINES EPOXY.

On utilise surtout des polyamines, c'est à dire des composés possédant plusieurs groupements - NH<sub>2</sub>.

a) Principaux composés utilisés

- Polyamines aliphatiques

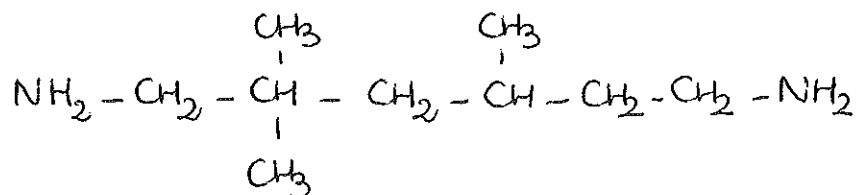
. Diéthylène diamine



. Triéthylène tétramine

. Tétraéthylène pentamine

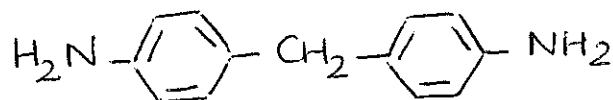
. Triméthylhexaméthylène diamine



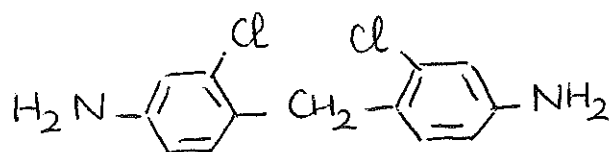
. Méthylène diamine

- Amines aromatiques

- . 4,4' diaminodiphényl méthane = MDA



- . 4,4' méthylène bis ortho chloraniline  
= 3,3' dichloro 4,4 diaminodiphényl méthane  
= MOCA



b) Toxicité générale des polyamines

Les vapeurs et les solutions ont une action irritante sur:

- la peau (allant même jusqu'à la nécrose)
- les yeux ( larmolement, conjonctivite, oedème de la cornée produisant une impression de brouillard gris bleu, lésions cornéennes après projection de liquide dans l'oeil) (24)P217.

La plupart des polyamines sont fortement sensibilisantes.

Elles peuvent être responsables :

- d'allergies cutanées (eczéma)
- d'allergies respiratoires (asthme) (6)P676

Certains composés possèdent une action sympathomimétique et provoquent la libération d'histamine. Cela ne se traduit pas par une intoxication générale lors de l'emploi industriel.

Les amines aliphatiques ne sont pas cancérigènes. Par contre, il existerait un risque pour les amines aromatiques. Cette action s'exprimerait à très long terme( 10 à 15 ans ou plus). (31)

c) Toxicité particulière

- MDA . (12)

La pénétration se fait par inhalation de vapeur ou par absorption percutanée ( contact avec des vêtements souillés.)

En fait, le principal effet toxique est une atteinte hépatique qui survient lors d'expositions aiguës. Cette hépatite de type cytolytique est réversible.

De nombreuses dermatoses allergiques sont signalées ainsi qu'une possible photosensibilisation.

Il existe une réaction croisée avec d'autres amines aromatiques.

Une coloration jaune des téguments est possible et traduit une contamination cutanée.

Le MDA n'est pas irritant et il ne provoque pas de méthémoglobinémie.

Plusieurs expérimentations ont mis en évidence une action cancérogène chez l'animal. Mais les enquêtes épidémiologiques n'ont pas réussi à mettre vraiment en cause cette substance (25).

- MOCA

L'action cancérogène du MOCA a été mise en évidence chez l'animal. Elle est suspectée chez l'homme et s'exercerait au niveau de la vessie. (30)P703

d) Valeur limite (36)

VME MOCA = 0,22 mg/m<sup>3</sup>

e) Indemnisation (1)

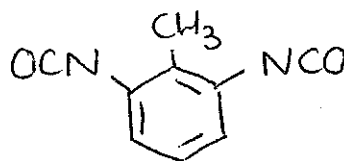
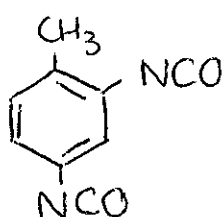
Les dermatites et les asthmes provoqués par les amines aliphatiques sont indemnisés selon le 49ème tableau des maladies professionnelles. Le 15ème tableau indemnise, lui, les affections provoquées par les amines aromatiques.

### B-5-3- LES ISOCYANATES

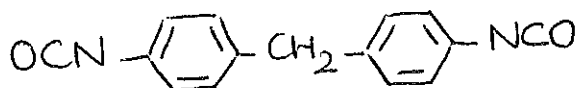
#### a) Principaux isocyanates employés

- Toluène diisocyanate = diisocyanatotoluène  
= diisocyanatométhylbenzène  
= TDI

Le TDI est en fait un mélange renfermant 80% de 2,4 TDI et 20% de 2,6 TDI.



- Diphenylméthane isocyanate = MDI



Le MDI est moins volatil que le TDI, le risque d'intoxication est donc moindre. (24) p 344

#### b) Toxicité du TDI (24)P344, (13)

La pénétration dans l'organisme se fait à la suite de l'inhalation de vapeurs (à température ambiante ou par chauffage) ou d'aérosols (quand il est pulvérisé).

La voie cutanée constitue aussi une voie d'entrée.

A concentration élevée, le TDI est un irritant de la peau, des yeux et des voies respiratoires.

Par contre, l'exposition répétée à des concentrations plus faibles peut être à l'origine d'une sensibilisation provoquant:

- eczéma de contact
- asthme allergique ou de mécanisme plus complexe: à la fois allergique et pharmacologique, avec inhibition des récepteurs adrénergiques et des cholinestérases.

Des sensibilisations croisées avec le MDI ont été mises en évidence.

Ces crises d'asthme peuvent survenir lors d'exposition à des concentrations très faibles.

- Pneumopathie d'hypersensibilité (dyspnée, syndrome pseudo-grippal) avec des opacités micronodulaires évoluant vers une fibrose intersticielle diffuse en cas de poursuite de l'exposition.

- Blépharoconjunctivites, également de mécanisme allergique.

Plusieurs études montrent que l'exposition chronique au TDI est susceptible de provoquer des bronchopneumopathies chroniques obstructives chez des personnes non asthmatiques et pour de faibles niveaux d'exposition.

Elles sont caractérisées par l'apparition progressive d'une dyspnée d'effort, accompagnée ou non de toux et d'expectorations, et marquées par la survenue fréquente de surinfections bronchiques.

c) Valeurs limites (36)

$$\text{VLE TDI} = 0,16 \text{ mg/m}^3$$

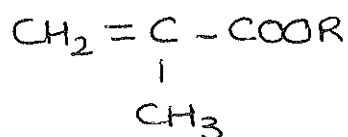
$$\text{VME TDI} = 0,08 \text{ mg/m}^3$$

d) Indemnisation

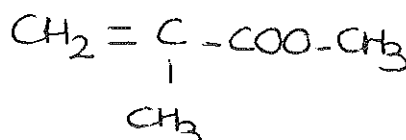
Les pathologies de type allergique sont indemnisées selon le 62ème tableau des maladies professionnelles.

#### B-5-4- LES METACRYLATES.

B-5-4-1- Formule générale



métacrylate de méthyle



#### B-5-4-2- Toxicologie (26) (19)

Aucune intoxication chronique ne serait connue mais le problème de l'intolérance à ces produits est mal connu.

- Les études publiées sont peu claires parce que certains auteurs utilisent indifféremment le terme d'acrylate pour désigner des acrylates ou des métacrylates.

- Les renseignements fournis par les fabricants sur la composition des produits sont peu fiables, voire inexistantes.

Certains produits contiennent à la fois des acrylates et des métacrylates.

Cependant, il est signalé qu'une exposition prolongée ou répétée peut entraîner une irritation de la peau ou des muqueuses.

Selon d'autres auteurs, il ne serait pas irritant, mais allergisant comme le montrent différentes études sur l'allergénicité du produit et la survenue d'allergies professionnelles.

Cette allergénicité se manifeste sous forme d'eczemas.

Le métacrylate de méthyle est également irritant pour les voies respiratoires et peut provoquer des rhinites évoluant éventuellement vers la chronicité.

#### c) Valeurs limites (36)

VLE = 820 mg/m<sup>3</sup>

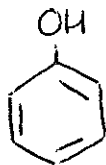
VME = 410 mg/m<sup>3</sup>

#### d) Indemnisation (1)

Le tableau N°65 des maladies professionnelles relatif aux lésions eczématiformes de mécanisme allergique donne droit à réparation en ce qui concerne les dérivés de l'acide métacrylique.

B-5-5- SUBSTANCES AUXILIAIRES RETROUVEES DANS LA COMPOSITION  
DES RESINES.

B-5-5-1- Le phénol.



a) Métabolisme et pénétration (24) (6)

Dans l'industrie la pénétration se fait par contact cutané et à la suite d'exposition aux vapeurs qui pénètrent non seulement par voie pulmonaire mais aussi à travers la peau intacte.

Le phénol est partiellement oxydé en pyrocatechol et en hydroquinone.

Le produit inchangé et ses deux métabolites sont éliminés dans les urines sous forme libre et conjuguées (essentiellement sulfo et glycuconjugaison réalisées au niveau de l'intestin).

b) Toxicité (24) (6)

L'exposition répétée au phénol peut être responsable:

- de troubles digestifs: vomissements, douleurs oesophagiennes, diarrhées, anorexie.
- de troubles respiratoires: laryngite, bronchite.
- de troubles nerveux: céphalées, vertiges, perte de capacité intellectuelle.
- d'atteintes rénales et hépatiques.
- d'atteinte cutanée: érythème, eczéma, nécrose.
- d'atteinte oculaire: conjonctivite et kératite.

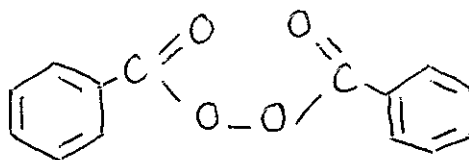
c) Valeur limite

VME = 19 mg/m<sup>3</sup>

B-5-5-2- Le phtalate de butyle.

Voir au chapitre esters.

B-5-5-3- Le peroxyde de benzoyle (24)P357



C'est essentiellement un irritant cutané et oculaire.

Il peut provoquer des eczèmes.

d) Les charges inertes.

Voir toxicité dans les différents chapitres.

Carbonate de chaux

Silice colloïdale

Alumine

e) Les solvants organiques

Alcool benzylique

Huile de pétrole



**II. UTILISATION DES MATIERES INTERMEDIAIRES**

**ET FABRICATION D'UNE PORCELAIN.**

## A. TECHNOLOGIE : LES DIFFERENTES ETAPES DE LA FABRICATION.

### A-1- FABRICATION PROPREMENT DITE .

#### A-1-1- LE FACONNAGE.

On dispose à ce stade de trois variétés de pâtes:

- une pâte malléable, plastique, humide, pour les objets calibrés.
- une pâte liquide, barbotine fluide, pour les objets coulés.
- une pâte sèche en granulés pour les objets pressés.

#### A-1-1-1- Le calibrage (32) P58

Les objets calibrés sont des pièces circulaires (assiettes, plats, tasses).

La pâte est conditionnée en "boudins" dont le diamètre dépend de la pièce à réaliser (assiette ou plat). Ce boudin est alors découpé en grosses galettes identiques ("camemberts").

La machine à calibrer, la "Roller" comprend:

- une croûteuse pour aplatir la pâte
- un moule pour la reproduction de l'assiette
- un système d'humidification de la pâte
- une tête tournante chauffée qui aplatit la pâte par mouvements rotatifs.

Un camembert est donc placé sur le premier élément de la Roller, lissé, aplati et débarrassé de l'excédent de pâte.

Il est ensuite déposé sur la croûteuse par aspiration pneumatique.

La pâte est automatiquement centrée sur le moule, aplati par la croûteuse, puis amenée par rotation sous la tête de la Roller. Celle-ci s'abaisse pour mouler et calibrer simultanément l'assiette.

Il suffit alors de récupérer le moule supportant l'assiette et de

la placer dans un séchoir.

#### A-1-1-2- Le coulage. (32)

Le coulage est utilisé pour toutes les pièces qui ne peuvent être tournées (soutières, théières, cafetières...).

Le principe en est simple: la barbotine liquide est versée dans un moule en plâtre, perd une partie de son eau au contact de celui-ci et se durcit. La barbotine en excès est rejetée et la croûte formée constitue la pièce.

On va distinguer:

- le coulage à ciel ouvert: la barbotine est coulée dans un moule creux, après un temps de prise, le moule est retourné pour évacuer l'excédent.

- le coulage entre deux plâtres: le moule est formé de deux parties complémentaires entre lesquelles est ménagé un espace étroit correspondant aux contours de la pièce à couler. On comble cet espace avec la barbotine et on laisse sécher. Ceci peut se faire manuellement, ou à l'aide d'une presse de coulage isostatique.

#### A-1-1-3- Le pressage. (32)

Dans ce cas, de la pâte sous forme de poudre est introduite entre deux moules représentant l'assiette, puis est pressée uniformément. La conjugaison de la pression et la présence de liants organiques dans la pâte a pour effet d'agréger entre elles les particules sans adjonction d'eau.

Dans un premier temps, on applique une pression de fermeture de 400 bars pour rendre étanche l'espace entre les deux moules. La fermeture déclenche l'ouverture d'un tiroir de remplissage qui

libère la poudre dans l'espace de pressage. Une pression de 300 bars s'établit ensuite contre l'un des moules (membrane).

Après le pressage, il y a réouverture automatique et l'assiette glisse vers une unité de finition.

#### A-1-2- LE GARNISSAGE(30)

Les anses, becs de verseuses... sont mis en place par collage sur les tasses et les objets coulés.

#### A-1-3- LA PREMIERE CUISSON (30)

Elle se fait à 980° et sert à déshydrater l'objet pour permettre ensuite à l'émail de se fixer en surface.

#### A-1-4- L'EMAILLAGE (30)

Il consiste à recouvrir l'objet d'une couche d'émail par trempage dans un bain liquide.

L'émail est un mélange de roches naturelles, telles que quartz et feldspath, associées à du kaolin et de la chaux.

#### A-1-5- L'ENGAZETTAGE (30)

Les pièces émaillées sont placées dans des étuis ou gazettes en carbure de silicium réfractaire, appelés carborandum, afin de les isoler.

Ces gazettes servent également de soutien pendant la cuisson et constituent des empilements stables.

#### A-1-6- LA SECONDE CUISSON.

Elle se fait à 1400° , généralement en four tunnel ou en four cellule chauffé au gaz naturel de Lacq.

Il s'agit d'une transmutation de la matière arrivant à son point de fusion. La pièce subit de ce fait un retrait moyen de 15% dans toutes ses dimensions.

#### A-1-7- LE CHOIX ET LA FINITION .

A la sortie du four, les pièces sont choisies et celles ne donnant pas satisfaction sont cassées.

#### A-2- DECORATION (30)

La décoration consiste à appliquer de différentes façons sur la porcelaine des couleurs vitrifiables ou des métaux précieux qui, une fois cuits à différentes températures, adhèrent à l'émail de la porcelaine.

##### A-2-1- DECORATION AU PINCEAU.

Ces décors sont réalisés d'après de vieux "cartons" traditionnels, l'artiste ayant alors la libre disposition de sa palette.

Les anses, becs et boutons des diverses pièces sont aussi décorés au pinceau.

##### A-2-2- LES DECALCOMANIES.

Deux procédés sont utilisés:

- la mixtion: l'application est faite en passant sur la porcelaine et le papier support un enduit collant. Le motif imprimé est donc appliqué par retournement sur la porcelaine.

- Le glissage: le papier décoré est mis à tremper, le vernis avec le décor se détache, ce qui permet alors son application à l'endroit désiré.

#### A-2-3- LES EMPREINTES.

On utilise des métaux précieux (or ou platine) finement broyés et mélangés à des essences grasses pour leur donner la fluidité désirée. Ces préparations sont alors enduites sur des empreintes de caoutchouc , puis appliquées sur la pièce à décorer.

#### A-2-4- LES FILEURS.

Ils emploient des couleurs céramiques, ou des métaux précieux. L'application se fait au pinceau à l'endroit choisi et selon la largeur désirée.

#### A-2-5- LES INCRUSTATIONS

C'est un type de décoration très particulier et de haute qualité. La pièce est entièrement enduite d'un bitume de judée, à l'exception du motif qui doit être gravé. Ceci est fait en plongeant la pièce dans un bain d'acide fluorhydrique, manipulation délicate et dangereuse.

Après nettoyage, on applique plusieurs couches d'or, chacune de ces couches devant subir une cuisson.

Enfin, pour donner à l'or sa beauté et son éclat exceptionnel, l'incrustation est polie à la main au moyen d'une pierre d'agate.

#### A-2-6- CUISSON DES DECORS.

Quels que soient les procédés de décoration, une ou plusieurs cuissons sont nécessaires. Elles varient de 680 à 900°, à l'exception de couleurs très rares, à base d'oxydes qui se développent à 1400° , une des plus célèbres étant le "bleu de four".

**B. RISQUES TOXIQUES LORS DE L'UTILISATION DES MATIERES  
INTERMEDIAIRES.**

**B-1- UTILISATION DES PATES.**

Le risque est uniquement silicotique.

**B-2- UTILISATION DES MOULES EN RESINE.**

Les moules sont stables, il n'y a pas de risques à ce niveau.

**B-3- UTILISATION DES COLORANTS.**

Cette utilisation se fait d'une part lors de la fabrication des décalcomanies, et d'autre part, lors de l'application des couleurs au pinceau.

Le risque se situerait au niveau de l'inhalation des solvants; les différents oxydes métalliques étant sous forme combinée moins toxique.

Cependant, les fumées qui se dégagent à la sortie des fours n'ont jamais été analysées. Un doute peut donc subsister au sujet de leur composition.

En ce qui concerne les ors, les résultats sont contradictoires. Normalement, les solutions sont stables, il n'y aurait pas de dégagement de métaux.

Les vapeurs de solvants sont plus dangereuses.

**B-4- UTILISATION DES DECALCOMANIES.**

Il n'y a pas de risque.

### III. ENTRETIEN DES MACHINES.



## A. INTRODUCTION. PRODUITS RENCONTRES.

Nous avons vu dans la partie technologique que, dans de nombreux secteurs de la fabrication, la machine a remplacé la main de l'homme: Roller, presses isostatiques, machines à découper les bords.

Ces machines doivent donc être entretenues.

Les services d'entretien emploient des produits voisins, mais la difficulté consiste à obtenir leur composition, qui ne figure pas sur le bidon et qui est sous une forme très elliptique dans les fiches de sécurité.

Cependant, on a pu répertorier et distinguer:

- des huiles et des graisses pour moteur, souvent spécialement formulées pour résister à de hautes températures. Ce sont des huiles minérales, auxquelles ont été ajoutés divers anti-oxydants, anti-usure, anti-corrosifs.
- des lubrifiants pour chaînes, également à base d'huiles minérales, souvent sous forme d'aérosols.
- des solvants utilisés pour le dégraissage des pièces métalliques.
- des colles et des peintures.

## B. TOXICITE DES SUBSTANCES RETROUVEES.

De nombreux solvants ou adjuvants ont déjà été vus dans les chapitres précédents. Ils ne seront donc cités que pour mémoire.

### **B-1- LES HUILES MINERALES.**

#### **B-1-1- COMPOSITION.**

Elle est variable selon le type d'utilisation mais, pour simplifier, on peut dire que c'est un mélange d'hydrocarbures paraffiniques, alicycliques et aromatiques dont le nombre de carbones est supé-

rieur à 17.

#### B-1-2- TOXICITE.

La toxicité aiguë des huiles minérales est faible et limitée à l'ingestion.

Par contre, l'inhalation prolongée de brouillards d'huile produit une bronchopathie chronique et une pneumopathie fibrosante.

Plusieurs études épidémiologiques ont montré une augmentation de l'incidence des cancers du poumon et du tractus digestif ; ceci se confirmerait davantage avec les huiles usagées renfermant des hydrocarbures polyaromatiques.

Beaucoup plus fréquentes, sont les dermatoses provoquées par les huiles minérales.

On distingue :

- les dermites d'irritation
- les eczéma allergiques
- les " boutons d'huile " dus à une réaction du follicule pilo-sébacé, dont le canal excréteur est obstrué par le lubrifiant
- les plaques d'hyperkératose planes ou végétantes, au niveau des zones de contact avec les huiles constituant des lésions précancéreuses.

#### B-1-3- INDEMNISATION.

Les dermatoses provoquées par l'utilisation des huiles minérales sont indemnisées par le 36ème tableau des maladies professionnelles.

#### B-2- ADJUVANTS DES HUILES MINERALES.

On retrouve dans leur composition :

- des amines aliphatiques
- des amines aromatiques

- des polymétacrylates
- des esters phosphoriques.

En l'absence d'autres précisions sur la nature chimique, on peut dire que, pris dans leur ensemble, ils peuvent être responsables de:

- paralysies ou convulsions
- irritations cutané-muqueuses
- diminution du taux des cholinestérases plasmatiques

- des substances minérales: plomb, aluminium, bisulfure de molybdène.

Le bisulfure de molybdène est peu toxique.

- des gaz propulseurs dans les lubrifiants:

- . dichlorodifluorométhane  $\text{CCl}_2\text{F}_2$

Il fait partie des fluoroalcanes.

En général, ils sont peu toxiques.

- . Gaz propulseurs hydrocarbonés: butane, propane

Ce sont de simples asphyxiants

SELON leur concentration dans l'atmosphère, leur effet peut aller du simple vertige jusqu'aux céphalées, nausées, anesthésies.

- Des solvants chlorés

### **B-3- SOLVANTS UTILISES POUR LE DEGRAISSAGE.**

- pétrole: l'exposition aux vapeurs de pétrole entraîne une irritation des muqueuses.

Il peut aussi y avoir, à la suite de l'inhalation de faibles concentrations, une confusion aiguë, une ébriété.

- trichloréthane
- trichloréthylène

- xylènes
- toluène
- acétone
- white spirit

**IV. LES SYNDROMES PATHOLOGIQUES INDUITS  
EXAMINES PAR APPAREIL.**

Dans ce chapitre, nous avons choisi de regrouper les substances selon les manifestations cliniques qu'elles sont susceptibles de provoquer.

Figurent dans cette classification les pathologies chroniques qui ont été détaillées dans l'étude par classes chimiques, mais aussi des syndromes aigus qui ne sont cités ici que pour mémoire.

#### **A. SYNDROME RESPIRATOIRES.**

##### **A-1- SYNDROMES AIGUS .**

###### **A-1-1- SYNDROMES IRRITATIFS ET BRONCHOPNEUMOPATHIES AIGUES:**

Cadmium et composés

Sélénium et composés

Acide fluorhydrique

Isocyanates organiques

###### **A-1-2- OEDEME AIGU DU POUMON.**

Acide fluorhydrique

Dérivés halogénés des carbures aliphatiques.

Sélénium et dérivés minéraux

###### **A-1-3- INSUFFISANCE RESPIRATOIRE AIGUE.**

Silicose- talcose

##### **A-2- ASTHMES OU DYSONEES ASTHMATIFORMES**

Anhydride phtalique

Amines aliphatiques et aromatiques

Antimoine et dérivés

Cobalt et dérivés

Formol

Isocyanates organiques

Manganèse

Nickel (oxyde et sels)

Pentoxyde de vanadium

**A-3- MANIFESTATIONS RESPIRATOIRES CHRONIQUES**

Aluminium( pneumoconiose?contesté)

Anhydride phtalique

Antimoine et dérivés (bronchopneumopathie)

Cobalt et dérivés (fibrose intersticielle diffuse)

Fer (oxyde)(pneumoconiose bénigne)

Kaolin

Manganèse (pneumonie)

Métacrylate de méthyle

Pentoxyde de vanadium

Silice libre

Talc

**B- PATHOLOGIES ORL.**

**B-1- IRRITATION DES VOIES AERIENNES SUPERIEURES**

Acide fluorhydrique

Chrome et dérivés

Sélénium et dérivés minéraux

**B-2- RHINITES.**

Aldéhyde formique

Anhydride phtalique

Cobalt et dérivé

Isocyanates organiques

Manganèse

Metacrylate de méthyle

Nickel et dérivés

Pentoxyde de vanadium

## **C- SYNDROME CARDIO-VASCULAIRE.**

### **C-1- SYNDROMES AIGUS**

Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques (insuffisance circulatoire aiguë).

Plomb et dérivés (crises paroxystiques hypertensives).

### **C-2- PATHOLOGIE CARDIAQUE.**

Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques (troubles du rythme).

Poussières minérales renfermant de la silice libre (insuffisance ventriculaire droite: complication de pneumoconiose).

## **D- SYNDROME CUTANE.**

### **D-1- ECZEMA**

Alcools

Aldéhyde formique et autres aldéhydes

Amines aliphatiques et aromatiques

Antimoine et dérivés

Cétones

Chrome et dérivés

Cobalt et dérivés



Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques  
Epichlorhydrine  
Essence de térébenthine  
Esters  
Glycols et leurs éthers  
Huiles et graisses d'origine minérale ou synthétique  
Isocyanates organiques  
Mercure et composés  
Métacrylates  
Nickel (oxydes et sels)  
Résines epoxy et dérivés  
Solvants organiques liquides  
Toluène  
White Spirit  
Xylènes

#### **D-2 - ERYTHEMES-DERMITES**

Acide fluorhydrique  
Alcools  
Aldéhydes  
Dérivés chlorés du benzène  
Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques  
Cétones  
Esters  
Glycols et leurs éthers  
Huiles et graisses  
Pentoxyde de vanadium  
Sélénium et dérivés minéraux

Solvants organiques

Toluène

White Spirit

Xylènes

### **D-3 - PYODERMITES**

Huiles et graisses élaborées à partir de bases minérales ou synthétiques

### **D-4 - TUMEURS-CANCERS**

Huiles minérales ou huiles de houille

### **D-5 - ULCERATIONS-BRULURES-LESIONS BULLEUSES**

Acide fluorhydrique

Chrome et dérivés

Formol

## **E - SYNDROMES DIGESTIFS, GASTRO-INTESTINAUX OU HEPATIQUES**

### **E-1 - PATHOLOGIE DE LA CAVITE BUCCALE**

Cadmium et dérivés (coloration jaune de l'émail des dents)

Chrome et dérivés (coloration jaunâtre des dents et de la langue)

Mercure et dérivés (stomatites, gingivites)

Nickel et composés

Plomb et composés (liseré de Burton)

### **E-2 - SYNDROMES GASTRO-INTESTINAUX AIGUS**

#### **E-1-1 - VOMISSEMENTS ET DIARRHEES**

Antimoine (diarrhées et douleurs abdominales)

Cadmium et composés

Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques

Toluène et xylènes (vomissements à répétition)

#### **E-2-2 - SYNDROMES DOULOUREUX ABDOMINAUX**

Mercure et composés (coliques et diarrhées)

Plomb et ses composés (coliques de plomb)

### **E-3 - PATHOLOGIE HEPATIQUE**

Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques (hépatites toxiques)

## **F - SYNDROMES NEUROLOGIQUES, PSYCHIATRIQUES ET MUSCULAIRES**

### **F-1 - ATTEINTES NEUROLOGIQUES CENTRALES**

#### **F-1-1 - ENCEPHALOPATHIES AIGUES**

Alcools

Aldéhydes

Amines aromatiques

Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques

Esters

Glycols et leurs éthers

Mercure et ses composés

Plomb et ses composés

Solvants organiques liquides

Toluène

White Spirit

Xylènes

#### **F-1-2 - PATHOLOGIES CHRONIQUES**

Alcools (dépression du système nerveux central)

Bioxyde de manganèse (tremblement parkinsonien)

Cétones (dépression du système nerveux central)

Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques (excitation du système nerveux central, troubles de l'équilibre)

Mercure et composés (encéphalopathies chroniques, ataxie)

White Spirit (dépression du système nerveux central)

### **F-2 - ATTEINTES NEUROLOGIQUES PERIPHERIQUES**

Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques (névrites optiques)

Plomb et ses composés

### **F-3 - ATTEINTES MUSCULAIRES**

Plomb et ses composés (paralysie des muscles extenseurs des doigts ou des petits muscles de la main)

### **F-4 - TROUBLES PSYCHIATRIQUES**

Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques (états confusionnels, troubles psychiques chroniques)

### **G - PATHOLOGIES OCULAIRES**

#### **G-1 - CONJONCTIVITES**

Acide fluorhydrique

Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques

Esters

Isocyanates organiques

Métacrylate de méthyle

#### **G-2 - BLEPHANOCONJONCTIVITES**

Anhydride phtalique

Formol

Isocyanates organiques

### **H - PATHOLOGIES OSSEUSES**

Acide fluorhydrique (ostéocondensation)

Cadmium et ses composés (ostéomalacie avec ou sans fractures spontanées)

Plomb (artralgies, déformations articulaires)

### **I - PATHOLOGIE RENALE**

#### **I-1 - NEPHRITES**

Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques

Mercure et ses composés

Plomb et ses composés

## I-2 - INSUFFISANCE RENALE AIGUE

Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques

## I-3 - INSUFFISANCE RENALE CHRONIQUE

Plomb et ses composés

## K - PATHOLOGIE DU SANG ET DES ORGANES HEPATOPOIETIQUES

Amines aromatiques

Dérivés nitrés du benzène (me<sup>t</sup> hémoglobinémie)

Ethers de glycol

Plomb et ses composés

Toluène et xylènes (contaminés par le benzène)

## V - LES MALADIES PROFESSIONNELLES SUSCEPTIBLES D'ETRE INDUITES PAR LES AGENTS CHIMIQUES RENCONTRES EN CERAMIQUE

On a répertorié, sous forme d'un tableau, les différentes maladies professionnelles susceptibles d'être rencontrées dans l'industrie de la porcelaine avec, pour chacune d'entre elles, les agents responsables.

### AGENTS RESPONSABLES

#### N° DE LA MALADIE PROFESSIONNELLE

1	Plomb et ses composés
2	Mercure
4-4 bis	Produits dérivés du benzène (toluène, xylènes)
9	Dérivés halogénés des hydrocarbures aromatiques (chlorobenzène)

12	Dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques (dichlorométhane, chloroforme, trichloroéthane, trichloréthylène)
13	Dérivés nitrés des carbures benzéniques
15	Amines aromatiques
25	Poussières renfermant de la silice libre
36	Huiles et graisses d'origine minérale ou synthétique
39	Bioxyde de manganèse
43	Aldéhyde formique
44	Oxyde de fer
49	Amines aliphatiques et alicycliques
51	Résines epoxydiques et leurs constituants
61	Cadmium et ses composés
62	Isocyanates organiques
65	Substances provoquant des dermatites allergiques = Cobalt-Epichlorhydrine Acrylates et metacrylates Essence de térébenthine Colophane
66	Substances provoquant des affections respiratoires de mécanisme allergique = Pentoxyde de vanadium Anhydride phtalique Colophane chauffée
73	Antimoine et dérivés
75	Sélénium et dérivés minéraux
82	Met acrylate de méthyle
84	Solvants organiques liquides : alcools, cétones, éthers de glycol White Spirit

1

REGIME GENERAL

## Affections dues au plomb et à ses composés

Date de création : 27 octobre 1919

Dernière mise à jour : 13 septembre 1989

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
<p><b>A. Manifestations aiguës et subaiguës :</b></p> <p>Anémie (hémoglobine sanguine inférieure à 13 g/100 ml chez l'homme et 12 g/100 ml chez la femme).</p> <p>Syndrôme douloureux abdominal paroxystique apyrétique avec état subocclusif (coliques de plomb) habituellement accompagné d'une crise hypertensive.</p> <p>Encéphalopathie aiguë.</p> <p>Pour toutes les manifestations aiguës et subaiguës, l'exposition au plomb doit être caractérisée par une plombémie supérieure à 40 microgrammes par 100 ml de sang et les signes cliniques associés à un taux d'acide delta aminolévulinique urinaire supérieur à 15 microgrammes/g de créatinine ou à un taux de protoporphyrine érythrocytaire sanguine supérieur à 20 microgrammes/g d'hémoglobine et pour l'anémie à un taux de ferritine normal ou élevé.</p> <p><b>B. Manifestations chroniques :</b></p> <p>Neuropathies périphériques et/ou syndrome de sclérose latérale amyotrophique ne s'aggravant pas après l'arrêt de l'exposition.</p> <p>Troubles neurologiques organiques à type d'altération des fonctions cognitives, dont l'organicité est confirmée, après exclusion des manifestations chroniques de la maladie alcoolique, par des méthodes objectives.</p> <p>Insuffisance rénale chronique.</p> <p>Pour toutes les manifestations chroniques, l'exposition au plomb doit être caractérisée par une plombémie antérieure supérieure à 80 microgrammes/100 ml ou, à défaut, par des perturbations biologiques spécifiques d'une exposition antérieure au plomb.</p> <p><b>C. Syndrome biologique associant deux anomalies :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- d'une part, atteinte biologique comprenant soit un taux d'acide delta aminolévulinique supérieur à 15 microgrammes/g de créatinine urinaire, soit un taux de protoporphyrine érythrocytaire supérieur à 20 microgrammes/g d'hémoglobine.</li> <li>- d'autre part, plombémie supérieure à 80 microgrammes/100 ml de sang.</li> </ul> <p>Le syndrome biologique doit être confirmé par la répétition des deux examens retenus, pratiqués dans un intervalle rapproché par un laboratoire agréé dans les conditions prévues à l'article 4 du décret n° 88-120 du 1<sup>er</sup> février 1988 relatif à la protection des travailleurs exposés au plomb métallique et à ses composés.</p>	<p>3 mois</p> <p>30 jours</p> <p>30 jours</p> <p>3 ans</p> <p>1 an</p> <p>10 ans</p> <p>30 jours</p>	<p>Extraction, traitement, préparation, emploi, manipulation du plomb, de ses minerais, de ses allages, de ses combinaisons et de tout produit en renfermant.</p> <p>Récupération du vieux plomb.</p> <p>Grattage, brûlage, découpage au chalumeau de matières recouvertes de peintures plombifères.</p>

## Maladies professionnelles causées par le mercure et ses composés

Date de création : 27 octobre 1919

Dernière mise à jour : 6 février 1983

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Encéphalopathie aiguë.	10 jours	<p>Extraction, traitement, préparation, emploi, manipulation du mercure, de ses amalgames, de ses combinaisons et de tout produit en renfermant, notamment :</p> <p>Distillation du mercure et récupération du mercure par distillation de résidus industriels ;</p> <p>Fabrication et réparation de thermomètres, baromètres, manomètres, pompes ou trompes à mercure.</p> <p>Emploi du mercure ou de ses composés dans la construction électrique, notamment :</p> <p>Emploi des pompes ou trompes à mercure dans la fabrication des lampes à incandescence, lampes radiophoniques, ampoules radiographiques ;</p> <p>Fabrication et réparation de redresseurs de courant ou de lampes à vapeurs de mercure ;</p> <p>Emploi du mercure comme conducteur dans l'appareillage électrique ;</p> <p>Préparation du zinc amalgamé pour les piles électriques ;</p> <p>Fabrication et réparation d'accumulateurs électriques au mercure.</p> <p>Emploi du mercure et de ses composés dans l'industrie chimique, notamment :</p> <p>Emploi du mercure ou de ses composés comme agents catalytiques ;</p> <p>Electrolyse avec cathode de mercure au chlorure de sodium ou autres sels.</p> <p>Fabrication des composés du mercure.</p> <p>Préparation, conditionnement et application de spécialités pharmaceutiques ou phytopharmaceutiques contenant du mercure ou des composés du mercure.</p> <p>Travail des peaux au moyen de sel de mercure, notamment : Sécrétage des peaux par le nitrate acide de mercure, feutrage des poils sécrétés, naturalisation d'animaux au moyen de sels de mercure.</p> <p>Dorure, argenture, étamage, bronzage, damasquinage à l'aide de mercure ou de sels de mercure.</p> <p>Fabrication et emploi d'amorces au fulminate de mercure.</p> <p>Autres applications et traitements par le mercure.</p>
Tremblement intentionnel.	1 an	
Ataxie cérébelleuse.	1 an	
Stomatite.	30 jours	
Coliques et diarrhées.	15 jours	
Néphrite azotémique	1 an	
Lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition ou confirmées par un test épicutané.	15 jours	



4

REGIME GENERAL

## Hémopathies provoquées par le benzène et tous les produits en renfermant

Date de création : 4 janvier 1931

Dernière mise à jour : 28 juillet 1987

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Affections hématologiques acquises, isolées ou associées, de type hypoplasique, aplasique ou dysplasique : Anémie ; Leuconéutropénie ; Thrombopénie.	3 ans	Opérations de production, transport et utilisation du benzène et autres produits renfermant du benzène, notamment : Production, extraction, rectification du benzène et des produits en renfermant ; Emploi du benzène et des produits en renfermant pour la production de leurs dérivés, notamment en organosynthèse ; Préparation des carburants renfermant du benzène, transvasement, manipulation de ces carburants, travaux en citerne ;
Hypercytoses d'origine myéodysplasique.	3 ans	Emplois divers du benzène comme dissolvant des résines naturelles ou synthétiques ;
Syndrome myéoprolifératif.	15 ans	Production et emploi de vernis, peintures, émaux, mastics, encres, colles, produits d'entretien renfermant du benzène ; Fabrication de simili-cuir ;
Leucémies (sous réserve d'une durée d'exposition d'un an).	15 ans	Production, manipulation et emploi des dissolutions de caoutchouc naturel ou synthétique, ou des solvants d'avivage contenant du benzène ; Autres emplois du benzène ou des produits en renfermant comme agent d'extraction, d'éluion, d'imprégnation, d'agglomération ou de nettoyage et comme décapant, dissolvant ou diluant ; Opérations de séchage de tous les produits, articles, préparations, substances où le benzène (ou les produits en renfermant) est intervenu comme agent d'extraction, d'éluion, de séparation, d'imprégnation, d'agglomération, de nettoyage, de concentration, et comme décapant, dissolvant, diluant ; Emploi du benzène comme déshydratant des alcools et autres substances liquides ou solides ; Emploi du benzène comme dénaturant ou réactif de laboratoire.

4 bis

REGIME GENERAL

## Affections gastro-intestinales provoquées par le benzène, le toluène, les xylènes et tous les produits en renfermant

Date de création : 4 janvier 1931

Dernière mise à jour : 28 juillet 1987

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Troubles gastro-intestinaux apyrétiques accompagnés de vomissements à répétition.	7 jours	Opérations de production, transport et utilisation du benzène, du toluène, des xylènes et autres produits en renfermant, notamment : Production, extraction, rectification du benzène, du toluène et des xylènes et des produits en renfermant ; Emploi du benzène, du toluène et des xylènes pour la production de leurs dérivés, notamment en organosynthèse. Préparation des carburants renfermant du benzène, du toluène et des xylènes, transvasement, manipulation de ces carburants, travaux en citerne ; Emplois divers du benzène, du toluène et des xylènes comme dissolvants des résines naturelles ou synthétiques ; Production et emploi de vernis, peintures, émaux, mastics, encres, colles, produits d'entretien renfermant du benzène, du toluène et des xylènes ; Fabrication de simili-cuir ; Production, manipulation et emploi des dissolutions de caoutchouc naturel ou synthétique ou des solvants d'avivage contenant du benzène, du toluène, des xylènes ; Autres emplois du benzène, du toluène, des xylènes ou des produits en renfermant comme agents d'extraction, d'éluion, d'imprégnation, d'agglomération ou de nettoyage et comme décapants, dissolvants ou diluants ; Opérations de séchage de tous les produits, articles, préparations, substances où le benzène, le toluène, les xylènes (ou les produits en renfermant) interviennent comme agents d'extraction, d'éluion, de séparation, d'imprégnation, d'agglomération, de nettoyage, de concentration et comme décapants, dissolvants ou diluants ; Emploi du benzène comme déshydratant des alcools et autres substances liquides ou solides ; Emploi du benzène comme dénaturant ou réactif de laboratoire.

9

RÉGIME GÉNÉRAL

## Affections provoquées par les dérivés halogénés des hydrocarbures aromatiques

Date de création : 18 juillet 1936

Dernière mise à jour : 26 juin 1984

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
<p>Acné.</p> <p>Accidents nerveux aigus causés par le monochlorobenzène et le monobromobenzène.</p> <p>Porphyrie cutanée tardive, causée par l'hexachlorobenzène, caractérisée par des lésions bulleuses favorisées par l'exposition au soleil et s'accompagnant d'élévation des uroporphyrines dans les urines.</p>	<p>30 jours</p> <p>7 jours</p> <p>60 jours</p>	<p>Préparation, emploi, manipulation des chloronaphtalènes et des produits en renfermant, notamment :</p> <p>Fabrication des chloronaphtalènes ;</p> <p>Fabrication de vernis, enduits, produits d'entretien, pâtes à polir, etc., à base de chloronaphtalènes ;</p> <p>Emploi des chloronaphtalènes comme isolants électriques, en particulier dans la fabrication des condensateurs ;</p> <p>Préparation et emploi de lubrifiants de remplacement contenant des chloronaphtalènes.</p> <p>Préparation, emploi, manipulation des polychlorophényles, notamment :</p> <p>Emploi des polychlorophényles comme isolants électriques dans la fabrication et l'entretien des transformateurs et des condensateurs ;</p> <p>Emploi des polychlorophényles dans les systèmes caloporteurs et les systèmes hydrauliques.</p> <p>Préparation, emploi, manipulation des polybromobiphényles comme ignifugeants.</p> <p>Préparation, emploi, manipulation du chlorobenzène et du bromobenzène ou des produits en renfermant, notamment :</p> <p>Emploi du chlorobenzène comme agent de dégraissage, comme solvant de pesticides ou comme intermédiaire de synthèse ;</p> <p>Emploi du bromobenzène comme agent de synthèse.</p> <p>Préparation, emploi, manipulation de l'hexachlorobenzène, notamment :</p> <p>Emploi de l'hexachlorobenzène comme fongicide ;</p> <p>Manipulation de l'hexachlorobenzène résiduel dans la synthèse des solvants chlorés.</p>

## Affections professionnelles provoquées par les dérivés halogénés suivants des hydrocarbures aliphatiques :

dichlorométhane (chlorure de méthylène), trichlorométhane (chloroforme), tribromométhane (bromoforme), dichloro-1-2-éthane, dibromo-1-2-éthane, trichloro-1-1-1-éthane (méthylchloroforme), dichloro-1-1-éthylène (dichloréthylène asymétrique), dichloro-1-2-éthylène (dichloréthylène symétrique), trichloréthylène, tétrachloréthylène (perchloréthylène), dichloro-1-2-propane, chloropropylène (chlorure d'allyle), chloro-2-butadiène-1-3 (chloroprène).

Date de création : 14 décembre 1938

Dernière mise à jour : 28 juillet 1987

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
<b>A. Troubles neurologiques aigus :</b>		
Syndrome ébrieux pouvant aller jusqu'à des manifestations psychiques délirantes ;	7 jours	Préparation, emploi et manipulation des produits précités (ou des préparations en contenant), notamment comme solvants ou matières premières dans l'industrie chimique, ainsi que dans les travaux ci-après : extraction des substances naturelles, décapage, dégraissage des pièces métalliques, des os, peaux et cuirs et nettoyage des vêtements et tissus.
Syndrome narcotique pouvant aller jusqu'au coma avec ou sans convulsions ;	7 jours	
Névrite optique ;	7 jours	
Névrite trigéminal.	7 jours	
<b>B. Troubles neurologiques chroniques :</b>		Préparation et application des peintures et vernis, des dissolutions et enduits de caoutchouc. Fabrication de polymères de synthèse (chloro-2-butadiène-1-3, dichloro-1-1-éthylène (dichloréthylène asymétrique)).
Syndrome associant troubles de l'équilibre, de la vigilance, de la mémoire.	90 jours	
<b>C. Troubles cutanéomuqueux aigus :</b>		Préparation et emploi du dibromo-1-2-éthane, en particulier dans la préparation des carburants.
Dermo-épidermite aiguë irritative ou eczématiforme récidivant après nouvelle exposition au risque ;	7 jours	
Conjonctivite aiguë.	7 jours	
<b>D. Troubles cutanéomuqueux chroniques :</b>		
Dermo-épidermite chronique irritative ou eczématiforme récidivant après nouvelle exposition au risque ;	90 jours	
Conjonctivite chronique.	90 jours	
<b>E. Troubles hépatoroënaux :</b>		
Hépatite cytolytique, ictérique ou non, initialement apyrétique ;	7 jours	
Insuffisance rénale aiguë.	7 jours	
<b>F. Troubles cardio-respiratoires :</b>		
Œdème pulmonaire ;	7 jours	
Troubles du rythme ventriculaire cardiaque avec possibilité de collapsus cardio-vasculaire.	7 jours	
<b>G. Troubles digestifs :</b>		
Syndrome cholériforme apyrétique.	7 jours	

## Intoxications professionnelles par les dérivés nitrés et chloronitrés des carbures benzéniques

Date de création : 14 décembre 1938

Dernière mise à jour : 15 septembre 1955

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Manifestations consécutives à l'intoxication subaiguë ou chronique (cyanose, anémie, subictère).	1 an	Préparation, emploi, manipulation des dérivés nitrés et chloronitrés des carbures benzéniques, notamment : Fabrication des dérivés nitrés et chloronitrés du benzène et de ses homologues ; Fabrication des dérivés aminés (aniline et homologues) et de certaines matières colorantes ; Préparation et manipulation d'explosifs.  Sont exclues les opérations effectuées à l'intérieur d'appareils rigoureusement clos en marche normale.
Accidents aigus (coma) en dehors des cas considérés comme accidents du travail.	30 jours	
Dermites chroniques ou récidivantes causées par les dérivés chloronitrés.	30 jours	

## Affections provoquées par les amines aromatiques, leurs dérivés hydroxylés, halogénés, nitrosés, nitrés et sulfonés, et par le 4 nitro-diphényle

Date de création : 14 décembre 1938

Dernière mise à jour : 13 septembre 1989

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Accidents aigus (manifestations nerveuses avec cyanose).	3 jours	Préparation, emploi, manipulation des amines aromatiques de leurs dérivés hydroxylés, halogénés, nitrosés, nitrés et sulfonés, du 4-nitro-diphényle et de produits en renfermant, notamment :  Fabrication des amines aromatiques et de leurs dérivés Préparation au moyen d'amines aromatiques, de produits chimiques, matières colorantes, produits pharmaceutiques, accélérateurs de vulcanisation du caoutchouc ; Utilisation des amines aromatiques et des produits qui en dérivent lorsque ces derniers contiennent des amines aromatiques à l'état libre.
Dermites eczématiformes confirmées par la positivité des tests épicutanés ou par la récurrence à une nouvelle exposition.	7 jours	
Anémie avec cyanose et subictère.	30 jours	
Asthme ou dyspnée asthmatiforme confirmé par tests ou par épreuves fonctionnelles, récidivant après nouvelle exposition.	7 jours	
Cystites aiguës hémorragiques.	7 jours	
Lésions vésicales (confirmées par cystoscopie), provoquées par la benzidine, ses homologues, ses sels et ses dérivés chlorés, la dianisidine, l' amino-4-diphényle, la bêta-naphtylamine et le 4-nitro-diphényle.		
Congestion vésicale avec varicosités ; Tumeurs bénignes ou malignes.	1 an 30 ans	



**36**

REGIME GENERAL

**Affections provoquées par les huiles et graisses d'origine minérale ou de synthèse**

Date de création : 9 janvier 1958

Dernière mise à jour : 6 mai 1988

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste limitative des travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Papulo-pustules multiples et leurs complications furonculieuses (les lésions sont habituellement localisées à la face dorsale des mains et des bras et à la partie antérieure des cuisses et sont parfois étendues aux régions en contact direct avec les parties des vêtements de travail imprégnés d'huile ou de fluide).	7 jours	Manipulation et emploi de ces huiles et graisses d'origine minérale ou de synthèse lors des travaux suivants : - tournage, décolletage, fraisage, perçage, alésage, taraudage, filetage, sciage, rectification et, d'une façon générale, tous travaux d'usinage mécanique des métaux comportant l'emploi de ces produits ; - tréfilage, forgeage, laminage, trempe à l'huile dans l'industrie métallurgique ;
Dermatoses d'irritation récidivant après nouvelle exposition au risque.	7 jours	- travaux d'entretien, de réparation et de mise au point mécanique comportant l'emploi d'huiles de moteurs, d'huiles utilisées comme composants de fluides hydrauliques et autres lubrifiants ;
Dermites eczématiformes, récidivant après nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test cutané positif au produit manipulé.	15 jours	- travaux du bâtiment et des travaux publics comportant l'emploi des huiles de décoffrage du béton ; - travaux comportant la pulvérisation d'huile minérale ; - travaux comportant l'emploi d'huiles d'extension dans l'industrie du caoutchouc, d'huiles d'ensimage de fibres textiles ou de fibres minérales, d'huiles de démoulage et d'encre grasses dans l'imprimerie.
Granulome cutané avec réaction gigantofolliculaire.	1 mois	Travaux comportant la pulvérisation d'huiles minérales.
Insuffisance respiratoire liée à un granulome pulmonaire confirmé médicalement ou à une pneumopathie dont la relation avec l'huile minérale ou la paraffine est confirmée par la présence au sein des macrophages alvéolaires de vacuoles intracytoplasmiques prenant les colorations usuelles des lipides.	6 mois	Travaux de paraffinage et travaux exposant à l'inhalation de brouillards d'huile minérale.

**36 bis**

REGIME GENERAL

**Affections cutanées cancéreuses provoquées par les dérivés suivants du pétrole :**

extraits aromatiques, huiles minérales utilisées à haute température dans les opérations d'usinage et de traitement des métaux, suies de combustion des produits pétroliers

Date de création : 13 septembre 1989

Dernière mise à jour : -

Désignation de la maladie	Délai de prise en charge	Liste limitative des travaux susceptibles de provoquer cette maladie
Epithéliomas primitifs de la peau	30 ans (sous réserve d'une durée d'exposition minimale de 10 ans).	Travaux d'usinage par enlèvement ou déformation de matière ou travaux de traitement des métaux et alliages comportant l'emploi d'huile minérale. Travaux comportant la manipulation et l'emploi d'extraits aromatiques pétroliers utilisés notamment comme huiles d'extension, d'ensimage, de démoulage, à l'exclusion des polymérisats et des élastomères contenant des huiles d'extension. Travaux de ramonage et de nettoyage de chaudières et de cheminées exposant aux suies de combustion de produits pétroliers.

**39**

REGIME GENERAL

**Maladies professionnelles engendrées par le bioxyde de manganèse**

Date de création : 9 janvier 1958

Dernière mise à jour : -

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Syndrome neurologique du type parkinsonien.	1 an	Extraction, concassage, broyage, tamisage, ensachage et mélange à l'état sec du bioxyde de manganèse, notamment dans la fabrication des piles électriques. Emploi du bioxyde de manganèse pour le vieillissement des tuiles. Emploi du bioxyde de manganèse pour la fabrication du verre. Broyage et ensachage des scories Thomas renfermant du bioxyde de manganèse.

**43**

REGIME GENERAL

**Affections provoquées par l'aldéhyde formique et ses polymères**

Date de création : 20 avril 1963

Dernière mise à jour : 13 septembre 1989

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Ulcérations cutanées.	7 jours	Préparation, emploi et manipulation de l'aldéhyde formique, de ses solutions (formol) et de ses polymères, notamment : Fabrication de substances chimiques, à partir de l'aldéhyde formique ; Fabrication de matières plastiques à base de formol ; Travaux de collage exécutés avec des matières plastiques renfermant un excès de formol ; Opérations de désinfection ; Apprêtage des peaux ou des tissus.
Dermites eczématiformes subaiguës ou chroniques.	7 jours	
Rhinite, asthme ou dyspnée asthmatiforme confirmé par tests ou par épreuves fonctionnelles, récidivant après nouvelle exposition.	7 jours	

**44**

REGIME GENERAL

**Sidérose (maladies consécutives à l'inhalation de poussières ou de fumées d'oxyde de fer)**

Date de création : 18 février 1967

Dernière mise à jour : 6 mai 1988

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste limitative des travaux susceptibles de provoquer ces maladies
A. Sidérose : affection pulmonaire chronique à type de fibrose caractérisée radiologiquement par un semis d'images ponctiformes pouvant être accompagnées d'opacités massives et se manifestant par des troubles fonctionnels (notamment dyspnée, bronchorrhée, toux) confirmés par des investigations de l'appareil respiratoire.  Complication cardiaque : insuffisance ventriculaire droite caractérisée.  B. Autres complications de la sidérose : cancer broncho-pulmonaire primitif.	5 ans (sous réserve des dispositions du décret pris en exécution de l'article L. 461-7 du code de la Sécurité sociale)	A. Travaux exposant à l'inhalation de poussières ou de fumées d'oxydes de fer, notamment : extraction, broyage, concassage et traitement des minerais de fer et de l'ocre.  B. Travaux effectués au fond dans les mines de fer.

49

REGIME GENERAL

## Affections provoquées par les amines aliphatiques et alicycliques

Date de création : 9 novembre 1972

Dernière mise à jour : 28 janvier 1982

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Dermites eczématiformes provoquées par les éthanolamines, les amines aliphatiques et les cyclohexylamines et confirmées par des tests épicutanés ou par la récidence à une nouvelle exposition.	7 jours	Préparation, emploi et manipulation des amines aliphatiques et alicycliques ou de produits en contenant à l'état libre.
Asthme ou dyspnée asthmatiforme provoqué par les amines aliphatiques, confirmé par tests ou par épreuves fonctionnelles, récidivant après nouvelle exposition.	7 jours	

51

REGIME GENERAL

## Maladies professionnelles provoquées par les résines époxydiques et leurs constituants

Date de création : 9 novembre 1972

Dernière mise à jour : -

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste limitative des travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Dermites eczématiformes récidivant à une nouvelle exposition ou confirmées par un test épicutané.	7 jours	Préparation des résines époxydiques. Emploi des résines époxydiques : Fabrication des stratifiés ; Fabrication et utilisation de colles, vernis, peintures à base de résines époxydiques.

61

REGIME GENERAL

## Maladies professionnelles provoquées par le cadmium et ses composés

Date de création : 2 mars 1973

Dernière mise à jour : -

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Broncho-pneumopathie aiguë.	5 jours	Extraction, préparation, emploi du cadmium, de ses alliages et de ses composés, notamment : Préparation du cadmium par « voie sèche » ou électrometallurgie du zinc ; Découpage au chalumeau ou soudure de pièces cadmiées ; Soudure avec alliage de cadmium ; Fabrication d'accumulateurs au nickel-cadmium ; Fabrication de pigments cadmières, pour peintures, émaux, matières plastiques.
Troubles gastro-intestinaux aigus, avec nausées, vomissements ou diarrhées.	3 jours	
Néphropathie avec protéinurie.	2 ans	
Ostéomalacie avec ou sans fractures spontanées, accompagnée ou non de manifestations douloureuses, radiologiquement confirmée.	12 ans	

62

REGIME GENERAL

## Affections professionnelles provoquées par les isocyanates organiques

Date de création : 2 mars 1973

Dernière mise à jour : 6 février 1983

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Blépharo-conjonctivite récidivante. Rhino-pharyngite récidivante. Syndrome bronchique récidivant. Asthme ou dyspnée asthmatiforme confirmé par tests ou par épreuves fonctionnelles, récidivant après nouvelle exposition. Lésions eczématiformes récidivant après nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané positif au produit manipulé.	3 jours 3 jours 7 jours 7 jours 15 jours	Travaux exposant à l'inhalation ou à la manipulation d'isocyanates organiques, notamment : Fabrication et application de vernis et laques de polyuréthanes, fabrication de fibres synthétiques ; Préparation des mousses polyuréthanes et application de ces mousses à l'état liquide ; Fabrication et utilisation des colles à base de polyuréthanes ; Fabrication et manipulation de peintures contenant des isocyanates organiques.



## Lésions eczématiformes de mécanisme allergique

Date de création : 19 juin 1977

Dernière mise à jour : 13 septembre 1989

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Lésions eczématiformes récidivant après nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané positif au produit manipulé	15 jours	<p>Préparation, emploi, manipulation des agents nocifs limitativement énumérés ci-après :</p> <p>A. Agents chimiques :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Acide chloroplatinique ;</li> <li>Chloroplatinates alcalins ;</li> <li>Cobalt et ses dérivés ;</li> <li>Persulfates alcalins ;</li> <li>Thioglycolate d'ammonium ;</li> <li>Epichlorhydrine ;</li> <li>Hypochlorites alcalins ;</li> <li>Ammoniums quaternaires et leurs sels, notamment dans les agents détergents cationiques ;</li> <li>Dodécyl-aminoéthyl glycine ;</li> <li>Insecticides organochlorés ;</li> <li>Phénothiazines ;</li> <li>Pipérazine ;</li> <li>Mercapto-benzothiazole ;</li> <li>Sulfure de tétraméthyl-thiurame ;</li> <li>Acide mercapto-propionique et ses dérivés ;</li> <li>N-isopropyl N'-phénylparaphénylène-diamine et ses dérivés ;</li> <li>Hydroquinone et ses dérivés ;</li> <li>Dithiocarbamates ;</li> <li>Sels de diazonium, notamment chlorure de diéthylamino-benzène diazonium ;</li> <li>Benzisothiazoline-3-one ;</li> <li>Dérivés de la thiourée ;</li> <li>Acrylates et méthacrylates ;</li> <li>Résines dérivées du para-tert-butylphénol et du para-tert-butylcatéchol ;</li> <li>Dicyclohexylcarbodiimide.</li> </ul> <p>B. Produits végétaux ou d'origine végétale :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Produits d'extraction du pin, notamment essence de térébenthine, colophane et ses dérivés ;</li> <li>Baume du Pérou ;</li> <li>Urushiol (laque de Chine) ;</li> <li>Plantes contenant des lactones sesquiterpéniques (notamment artichaut, arnica, chrysanthème, camomille, laurier noble, saussurea, frullania, bois de tulipier, armoise, dahlia) ;</li> <li>Primevère ;</li> <li>Tulipe ;</li> <li>Alliacées (notamment ail et oignon) ;</li> <li>Farines de céréales.</li> </ul>

## Affections respiratoires de mécanisme allergique

Date de création : 19 juin 1977

Dernière mise à jour : 13 septembre 1989

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste limitative des travaux susceptibles de provoquer ces maladies
<p style="text-align: center;">- A -</p> <p>Rhinite, asthme ou dyspnée asthmatiforme confirmé par tests ou par épreuves fonctionnelles, récidivant après nouvelle exposition.</p> <p>Insuffisance respiratoire chronique obstructive secondaire à la maladie asthmatique.</p>	<p>7 jours</p> <p>1 an</p>	<p>Elevage et manipulation d'animaux (y compris la préparation et le conditionnement d'arthropodes et de leurs larves), Travail en présence de toute protéine en aérosol. Préparation et manipulation des fourrures et feutres naturels.</p> <p>Emploi de plumes et duvets.</p> <p>Broyage des grains de céréales alimentaires, ensachage et utilisations de farines.</p> <p>Préparation et manipulation des substances d'origine végétale suivantes : ipéca, quinine, henné, ricin, résidus d'extraction des huiles de ricin, pollens et spores, notamment de lycopode.</p> <p>Ouverture des balles, cardage, peignage, filature et tissage de textiles d'origine végétale (notamment coton, jute, sisal, kapok, chanvre, lin).</p> <p>Travaux comportant l'emploi de gommes végétales pulvérisées (arabique, adraganthe, psyllium, karaya notamment).</p> <p>Préparation et manipulation du tabac.</p> <p>Manipulation du café vert et du soja.</p> <p>Manipulation ou emploi des macrolides, notamment spiramycine et oléandomycine.</p> <p>Préparation, emploi, manipulation de produits contenant de la sérine.</p> <p>Travaux exposant aux sulfites, aux bisulfites ou aux persulfates alcalins.</p> <p>Préparation, emploi, manipulation de chloroplatinates et pentoxyde de vanadium, notamment dans la fabrication des catalyseurs.</p> <p>Travaux exposant à l'inhalation d'anhydrides d'acides volatils, notamment anhydrides phtaliques, trimellitiques, tétrachlorophtaliques, hexahydrophthaliques, himiques.</p> <p>Travaux exposant à la colophane chauffée, notamment lors de la soudure en électronique.</p> <p>Travaux exposant à des émanations de produits de pyrolyse du chlorure de polyvinyle, notamment dans sa soudure thermique.</p> <p>Travaux exposant à l'azodicarbonamide, notamment dans l'industrie des plastiques et du caoutchouc.</p> <p>Préparation et mise en œuvre de colorants réactifs, notamment à hétérocycles halogénés, acryloylamines ou vinyl-sulfones.</p> <p>Préparation et utilisation de colles au cyanoacrylate.</p>
<p style="text-align: center;">- B -</p> <p>Syndrome respiratoire fébrile avec dyspnée, toux, expectoration, récidivant après nouvelle exposition au risque dont l'étiologie professionnelle est confirmée par la présence dans le sérum d'anticorps précipitants permettant d'identifier l'agent pathogène correspondant au produit responsable.</p> <p>Fibrose pulmonaire avec signes radiographiques et troubles respiratoires confirmés par l'exploration fonctionnelle lorsqu'il y a des signes immunologiques significatifs.</p>	<p>30 jours</p> <p>1 an</p>	<p>Elevage et manipulation d'animaux, y compris la préparation et le conditionnement d'arthropodes.</p> <p>Préparation et manipulation des fourrures.</p> <p>Affinage des fromages.</p> <p>Broyage des grains de céréales alimentaires, ensachage et utilisation de farines.</p> <p>Opérations de préparation dans les filatures de coton : ouverture des balles, cardage, peignage.</p> <p>Manipulation du café vert.</p> <p>Travaux exposant aux poussières de résidus de canne à sucre (bagasse).</p> <p>Travaux exposant à l'inhalation de particules microbiennes ou mycéliennes dans les laboratoires de bactériologie et les locaux à caractère industriel dont l'atmosphère est climatisée ou humidifiée lorsque l'absence de pollution par micro-organismes du système d'humidification n'est pas établie par des contrôles réguliers.</p> <p>Travaux exposant à l'inhalation d'anhydrides d'acides volatils, notamment anhydrides phtaliques, trimellitiques, tétrachlorophtaliques, hexahydrophthaliques, himiques.</p>

**73**

REGIME GENERAL

**Maladies professionnelles causées par l'antimoine et ses dérivés**

Date de création : 6 février 1983

Dernière mise à jour : -

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Stibiose : pneumopathie caractérisée par des signes radiographiques spécifiques accompagnés ou non de troubles tels que toux, expectoration, dyspnée.	5 ans	Travaux exposant à l'inhalation de poussières, fumées ou vapeurs d'antimoine, notamment : Travaux de forage, d'abatage, d'extraction de minerais renfermant de l'antimoine ; Concassage, broyage, tamisage, manipulation de minerais renfermant de l'antimoine ;
Lésions eczématiformes récidivant après nouvelle exposition.	1 mois	Travaux de purification, grillage, réduction thermique et oxydation de minerais ou de substances renfermant de l'antimoine ; Brassage et ensachage d'oxyde d'antimoine.

**75**

REGIME GENERAL

**Affections professionnelles résultant de l'exposition au sélénium et à ses dérivés minéraux**

Date de création : 26 juin 1984

Dernière mise à jour : -

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Affections des voies aériennes. Œdème pulmonaire. Brûlures et irritations cutanées. Brûlures oculaires et conjonctivite.	5 jours 5 jours 5 jours 5 jours	Emploi des sels de sélénium dans l'industrie métallurgique et l'électronique. Utilisation de pigments contenant du sélénium. Fabrication et emploi d'additifs alimentaires contenant du sélénium. Travaux de laboratoire faisant intervenir le sélénium comme réactif chimique. Fabrication de produits contenant des dérivés du sélénium dans les industries de cosmétologie, de phytopharmacie, de photographie et de photocopie.

**82**

REGIME GENERAL

**Affections provoquées par le méthacrylate de méthyle**

Date de création : 28 juillet 1987

Dernière mise à jour : -

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Rhinite récidivante après nouvelle exposition.	7 jours	Travaux comportant la manipulation ou l'emploi de méthacrylate de méthyle notamment : La fabrication de résines acryliques ; La fabrication des matériaux acryliques ; La fabrication et l'emploi d'encre, de colles, de peintures à base de méthacrylate de méthyle ; La fabrication de prothèses, en particulier en chirurgie orthopédique, dentaire et oculaire ; En histologie osseuse.
Conjonctivite récidivante après nouvelle exposition.	7 jours	
Lésions eczématiformes récidivantes après nouvelle exposition.	15 jours	
Manifestations respiratoires chroniques avec altérations des épreuves fonctionnelles respiratoires, survenant après l'une des affections énumérées ci-dessus.	1 an	

**84**

REGIME GENERAL

**Affections engendrées par les solvants organiques liquides à usage professionnel :**

Hydrocarbures liquides aliphatiques, alicycliques, hétérocycliques et aromatiques, et leurs mélanges (white-spirit, essences spéciales) ; Dérivés nitrés des hydrocarbures aliphatiques ; Acétonitrile ; Alcools, aldéhydes, cétone, esters, éthers dont le tétrahydrofurane, glycols et leurs éthers ; Diméthylformamide, diméthylsulfoxyde.

Date de création : 28 juillet 1987

Dernière mise à jour : -

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste limitative des travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Syndrome ébrieux ou narcotique pouvant aller jusqu'au coma.	3 jours	Préparation, emploi, manipulation des solvants : Traitement des résines naturelles et synthétiques.
Dermo-épidermite irritative avec dessiccation de la peau récidivante après nouvelle exposition au solvant.	7 jours	Emploi de vernis, peintures, émaux, mastics, colles, laques. Production de caoutchouc naturel et synthétique. Utilisation de solvants comme agents d'extraction, d'imprégnation, d'agglomération, de nettoyage, comme décapants, dissolvants ou diluants.
Dermite eczématiforme récidivante après nouvelle exposition au solvant ou confirmée par un test épicutané positif au produit manipulé.	15 jours	Utilisation de solvants en tant que réactifs de laboratoire, dans les synthèses organiques, en pharmacie, dans les cosmétiques.

## CONCLUSION.

Devant la multiplicité des risques potentiels dus à tant de substances , on ne peut être qu'étonné du nombre relativement faible de maladies professionnelles rencontrées chez les porcelainiers , mise à part la silicose que nous avons mis en exergue d'emblée dans notre introduction, tant elle est bien décrite.

Cette énumération de pathologies peut, en effet, sembler alarmante, mais il s'agissait de répertorier les risques éventuels.

En réalité, les grands syndromes décrits ne sont heureusement pas rencontrés.

On trouve par contre des affections cutanées ou respiratoires (allergies ou irritations ), disparaissant la plupart du temps après soustraction au risque.

On peut donc en conclure que:

- d'une part les mesures de prévention préconisées (port de masques ou de gants, aspiration des vapeurs et poussières par des hottes) sont bien appliquées.

- d'autre part, en toxicologie, tout est question de dose.

- (1) ABADIA G - FAGES J - FATRAS JY - LEPRINCE A - MEREAU P - ROSSET H.  
Guide d'accès aux tableaux du régime général et du régime agricole.  
Comité d'éducation pour la Santé, 1990.
- (2) ACETONE.  
Fiche toxicologique N°3, établie par les services médicaux de l'INRS.  
Paris, 1988.
- (3) ACETONE.  
Fiche de données de sécurité accompagnant le produit, fournie par les établissements LAMBERTY.
- (4) ALCOOL BENZYLIQUE.  
Fiche de données de sécurité accompagnant le produit, fournie par les établissements LAMBERT. RIVIERE S.A. (Bagnolet).
- (5) ALDEHYDE FORMIQUE ET SOLUTIONS AQUEUSES.  
Fiche toxicologique N°7, établie par les services techniques et médicaux de l'INRS. Paris, 1988.
- (6) BISMUTH C . BAUD F . CONSO F . FREJAVILLE JP . GARNIER R.  
Toxicologie clinique. Flammarion Médecine-Sciences, 4ème édition, Paris 1987.
- (7) 1 chloro 2,3 époxyp propane.  
Fiche toxicologique N°187, établie par les services techniques et médicaux de l'INRS. Paris, 1987.
- (8) CYCLOHEXANOL.  
Fiche de données de sécurité accompagnant le produit, fournie par les établissements LAMBERT - RIVIERE S.A. (Bagnolet).
- (9) DEBORD MICHEL.  
L'atelier des colorants. La Passerelle, bulletin interne d'information des usines DEGUSSA.
- (10) DEBORD MICHEL.  
L'atelier des métaux précieux. La Passerelle, bulletin interne d'information des usines DEGUSSA.
- (11) DESCILLE H - SCHEUER J - TRUHAUT R.  
Précis de médecine du travail. Maxon 4ème édition, Paris 1984.
- (12) 4,4' DIAMINODIPHENYLE METHANE.  
Fiche toxicologique N°218, établie par les services techniques et médicaux de l'INRS. Paris 1986.
- (13) DIISOCYANATE DE TOLUENE.  
Fiche toxicologique N°46, établie par les services techniques et médicaux de l'INRS. Paris 1988.

- (14) DIOXYDE DE MANGANESE.  
Fiche toxicologique N°52, établie par les services techniques et médicaux de l'INRS. Paris 1991.
- (15) DREISBACH R.H.  
Abrégé de toxicologie clinique. Piccin, 11ème édition, Padone (Italie) 1987.
- (16) ESSENCE DE TEREBENTHINE.  
Fiche toxicologique N°132, établie par les services techniques et médicaux de l'INRS. Paris 1987.
- (17) ETHERS DE GLYCOL : LES C<sub>2</sub> CONTRE LES C<sub>3</sub>.  
Informations chimie N°270, Mars 1986 P95.
- (18) FOURNIER E - GERVAIS P.  
Dictionnaire des intoxications. Heures de France, Paris 1988.
- (19) FOUSSEREAU J . CAVELIER C . HERVE-BAZIN B . JELEN G.  
L'eczema allergique aux acrylates et métacrylates.  
Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle N°29 INRS, Paris 1982, mise à jour en 1987.
- (20) HACHER JC .FREJAVILLE JP.  
Dictionnaire des pathologies professionnelles et de médecine du travail. Maloine, Paris 1988.
- (21) LACHATRE F.  
Le sélénium et les intérêts de sa recherche toxicologique, écologique et biologique.  
Thèse pharmacie Limoges, 1983 P16 et P40.
- (22) LACTATE D'ETHYLE.  
Fiche de données de sécurité accompagnant le produit et fournie par les établissements Rhône-Poulenc.
- (23) LAUWERYS R . LOWENNE F.  
Précis de toxicologie industrielle et des intoxications professionnelles. Ducullot, Gembloux (Belgique), 1972.
- (24) LAUWERYS R.  
Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. Masson , 2ème édition, Paris 1982.
- (25) LEJEUNE X.  
Présence de diamino diphényle méthane dans nos durcisseurs.  
Courrier adressé par la Société Ciba-Geigy à la Société Allia.

- (26) METACRYLATE DE METHYLE.  
Fiche de données de sécurité accompagnant le produit et fournie par les établissements Rhône-France.
- (27) NICKEL ET COMPOSES MINERAUX.  
Fiche toxicologique N°98 établie par les services techniques et médicaux de l'INRS. Paris 1991.
- (28) PHTALATE DE DIBUTYLE.  
Fiche toxicologique N°98, établie par les services techniques et médicaux de l'INRS. Paris 1987.
- (29) PLOMB ET DERIVES MINERAUX.  
Fiche toxicologique N°59 établie par les services techniques et médicaux de l'INRS. Paris 1987.
- (30) PORCELAINE DE LIMOGES.  
Plaquette éditée par l'Ancienne Manufacture Royale. Limoges.
- (31) RIQUE F.  
Compte-rendu d'une réunion de travail entre médecins du travail et directeurs d'usines. Limoges Mai 1990.
- (32) SZASZ M.E.  
De la main à la machine dans l'industrie porcelainière : II siècles d'évolution en Limousin.  
CERAMAT - Maison Limousine des Sciences de l'Homme, Limoges 1988.
- (33) TOLUENE.  
Fiche toxicologique N°74 établie par les services techniques et médicaux de l'INRS. Paris 1991.
- (34) TOXICITE POUR L'HOMME DES ETHERS MONOALKYNES DE L'ETHYLENE GLYCOL.  
Note établie par l'INRS à partir du rapport technique N°4 de l'European Chemical Industry Ecology and Toxicology Centre.  
Bruxelles, Juillet 1982.
- (35) 3,5,5 TRIMETHYL - 2 CYCLENE -1- ONE.  
Fiche toxicologique établie par les services techniques et médicaux de l'INRS. Paris 1989
- (36) VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE AUX SUBSTANCES DANGEREUSES EN FRANCE.  
Valeurs limites d'exposition professionnelle aux substances dangereuses en France.  
Cahier de notes documentaires N°133. INRS, Paris 4ème trimestre 1988.



**(37) WHITE SPIRIT.**

Fiche toxicologique N°94, établie par les services techniques et médicaux de l'INRS. Paris, 1987

**(38) XYLENES.**

Fiche toxicologique N°77, établie par les services techniques et médicaux de l'INRS. Paris 1991.

**(39) WILLEMART A - CHAUX R.**

Les grandes fonctions de la chimie organique et leurs principales applications.

Dunot, Paris, 1958.

## TABLE DES MATIERES.

INTRODUCTION	P 1
I. PREPARATION DES MATIERES INTERMEDIAIRES:	P 3
A. <u>TECHNOLOGIE : INITIATION ET LEXIQUE.</u>	P 3
A-1- PREPARATION DES PATES.	P 3
A-1-1- MATIERES PREMIERES UTILISEES.	P 3
A-1-2- TECHNIQUE.	P 4
A-1-3- FABRICATION DE L'EMAIL.	P 5
A-2- FABRICATION DES PRODUITS POUR DECORATION.	P 5
A-2-1- LES COLORANTS.	P 5
a) Définition.	P 5
b) Matières premières utilisées.	P 6
c) Toxicité.	P 7
A-2-2- LES FRITTES.	P 7
a) Définition.	P 7
b) Matières premières utilisées.	P 7
c) Procédés de fabrication.	P 7
d) Risque toxique.	P 8
A-2-3- LES METAUX PRECIEUX.	P 8
a) Définition.	P 8
b) Matières premières utilisées.	P 8
c) Procédés de fabrication.	P 8
d) Risque toxique.	P 9
A-2-4- LES MEDIUMS.	P 9
A-3- PREPARATION DES DECALCOMANIES.	P 9
A-3-1- DEFINITION.	P 10
A-3-2- TECHNIQUES DE FABRICATION.	P 10
A-3-3- MATIERES PREMIERES UTILISEES ET RISQUE TOXIQUE	P 12
A-4- PREPARATION DES MOULES.	P 12
A-4-1- L'ERE DU PLATRE.	P 12
a) Technique.	P 12
b) Produits utilisés.	P 13
A-4-2- L'ERE DES RESINES.	P 13
A-4-2-1- Les résines epoxy.	P 14
a) Définition.	P 14
b) Synthèse des résines epoxy.	P 14
c) Produits utilisés.	P 15
A-4-2-2- Les polyuréthannes	P 15
a) Définition..	P 15
b) Synthèse.	P 15
c) Produits utilisés.	P 16
A-4-2-3- Les métacrylates.	P 16
A-4-2-4- Les silicones.	P 16
A-4-2-5- Les adjuvants utilisés dans la fabrication	P 17
des résines.	

<b>B. LES AGENTS EN CAUSE.</b>	
B-1- LES POUSSIÈRES MINÉRALES.	P 18
B-1-1- LA SILICE ET LA SILICOSE.	P 18
B-1-2- POUSSIÈRES MINÉRALES TROUVÉES.	P 18
a) Les argiles.	P 19
b) Le kaolin.	P 19
c) Les feldspaths.	P 19
d) Les alumines.	P 19
e) Les chamottes.	P 19
f) Le corindon.	P 19
g) La cristobalite.	P 19
h) La pyrophyllite.	P 20
i) Le quartz.	P 20
j) Les dérivés inorganiques du fluor.	P 20
k) Le talc.	P 20
l) Le zircon.	P 20
m) Le carbonate de baryum.	P 21
n) Le carbonate de sodium.	P 21
o) Le carbonate de calcium.	P 21
B-2- AUTRES COMPOSÉS MINÉRAUX.	P 22
B-2-1- L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.	P 22
B-2-2- L'ACIDE FLUORHYDRIQUE.	P 22
B-2-3- L'ACIDE NITRIQUE.	P 22
B-3- LES MÉTAUX.	P 23
B-3-1- LE PLOMB.	P 23
B-3-2- DE CADMIUM.	P 26
B-3-3- L'ANTIMOINE.	P 27
B-3-4- LE CHROME.	P 28
B-3-5- LE COBALT.	P 30
B-3-6- LE FER.	P 31
B-3-7- LE NICKEL.	P 32
B-3-8- LE BORE.	P 33
B-3-9- LE ZIRCONIUM.	P 34
B-3-10- L'ALUMINIUM.	P 34
B-3-11- LE MANGANESE.	P 35
B-3-12- L'OR.	P 37
B-3-13- LE CUIVRE.	P 38
B-3-14- L'ÉTAIN.	P 38
B-3-15- LE ZINC.	P 38
B-3-16- LE VANADIUM.	P 39
B-3-17- LE SÉLENIUM.	P 40
B-3-18- LE PLATINE.	P 41
B-3-19- LE PALLADIUM.	P 41
B-3-20- LE STRONTIUM.	P 41
B-3-21- LE TITANE.	P 41
B-3-22- LE BARYUM.	P 42
B-3-23- L'INDIUM.	P 42
B-3-24- LE MERCURE.	P 42

B-4- LES SOLVANTS.	P 44
B-4-1- LES ESSENCES ET DERIVES A BASE D'HYDROCARBURES NON SUBSTITUES.	P 44
B-4-1-1- L'essence de térébenthine.	P 44
B-4-1-2- Les essences naturelles : citronnelle. romarin, lavande.	P 45
B-4-1-3- La colphane.	P 45
B-4-1-4- Le white spirit.	P 45
B-4-2- LES HYDROCARBURES AROMATIQUES NON HALOGENES.	P 44b
a) Les différents composés : toluène, xylènes, triméthylbenzène, isopropybenzène.	P 44b
b) Absorption et métabolisme.	P 45b
c) Symptomatologie.	P 45b
d) Valeurs limites.	P 46
e) Indemnisation.	P 46
B-4-3- LES HYDROCARBURES HALOGENES.	P 46
B-4-3-1- Les solvants aliphatiques chlorés. Chlorure de méthylène. Chloroforme. Méthylchloroforme. Trichloréthylène.	P 46 P 46
B-4-3-2- Les hydrocarbures aromatiques. Monochlorobenzène. Dichlorobenzène.	P 49
B-4-4- LES DERIVES AMINES ET NITRES.	P 51
B-4-4-1- Les dérivés aminés aromatiques. Mononitrobenzène. Paradinitrobenzène.	
B-4-4-2- Les amines aliphatiques et aromatiques.	P 52
B-4-5- LES ALCOOLS.	P 53
B-4-5-1- Monoalcools aliphatiques.	P 53
a) Méthanol.	P 53
b) Ethanol.	P 53
c) Propanol et isopropanol.	P 54
d) Butanol.	P 54
B-4-5-2- Monoalcools cycliques.	P 55
a) Cyclohexanol.	P 55
b) Méthylcyclohexanol.	P 55
B-4-5-3- Monoalcools aromatiques : alcool benzylique.	P 55
B-4-6- LES GLYCOLS ET LEURS DERIVES.	P 56
a) Les glycolis : Triéthylène glycol. Polyéthylène glycol Propylène glycol. Hexylène glycol.	P 56 P 56 P 56
b) Les éthers de glycol : Ethylglycol. Butylglycol. Méthylpropylène glycol.	P 56 P 56

B-4-7-	LES CETONES.	P 58
	Acétone.	
	Diacétone alcool.	
	Cyclohexanone.	
	Isophorone.	
B-4-8-	LES ALDEHYDES.	P 62
	Formol.	
	Benzaldéhyde.	
B-4-9-	LES ACIDES, ANHYDRIDES ET ESTERS.	P 64
	Acide acétique.	
	Anhydride phtalique.	
	Esters : acétate de butyle.	
	lactate d'éthyle.	
	phtalate de butyle.	
B-5-	LES RESINES.	P 68
B-5-1-	Les résines epoxy.	P 68
a)	Principaux composés epoxy.	P 68
	epichlorhydine	
	diglycidylther.	
	phénylglycidyléther	
	bisphénol A	
	1 epoxyéthyl 3,4 epoxycyclohexane	
b)	Toxicité générale des composés epoxy.	P 68
c)	mécanisme d'action.	P 69
d)	Toxicités particulières.	P 70
e)	Indemnisation.	P 71
B-5-2-	Les durcisseurs employés avec les résines epoxy.	P 71
a)	Principaux composés utilisés.	P 71
	-polyamines aliphatiques: diéthylène diamine	
	triéthylène tétramine	
	tétraéthylène pentamine	
	triméthylhexaméthylène	
	diamine	
	méthylène diamine	
	-amines aromatiques: MDA	
	MOCA	
b)	Toxicité générale.	P 72
c)	Toxicités particulières.	P 72
d)	Valeurs limites.	P 73
e)	Indemnisation.	P 73
B-5-3-	Les isocyanates.	P 74
a)	Principaux isocyanates employés.	P 74
b)	Toxicité du TDI.	P 74
c)	Valeurs limites.	P 75
d)	Indemnisation.	P 75
B-5-4-	Les métacrylates.	P 75
B-5-5-	Les substances auxiliaires retrouvées dans la fabrication des résines.	P 77
B-5-5-1-	Le phénol.	P 77
B-5-5-2-	Le phtalate de butyle.	P 78
B-5-5-3-	Le peroxyde de benzoyle.	P 78
B-5-5-4-	Les charges inertes.	P 78

B-5-5-5- Les solvants organiques.	P 78
<b>II. UTILISATION DES MATIERES INTERMEDIAIRES ET FABRICATION DE PORCELAINES.</b>	
<b>A. <u>TECHNOLOGIE:LES DIFFERENTES ETAPES DE LA FABRICATION.</u></b>	P 79
A-1- FABRICATION PROPREMENT DITE: UTILISATION DES PATES ET DES MOULES.	P 79 P 79
A-1-1- FACONNAGE	P 79
A-1-2- GARNISSAGE	P 79
A-1-3- PREMIERE CUISSON	P 81
A-1-4- EMAILAGE	P 81
A-1-5- ENGAZETTAGE	P 81
A-1-6- SECONDE CUISSON	P 81
A-1-7- CHOIX ET FINITION	P 82
A-2- DECORATION:UTILISATION DE COULEURS ET DECALCOMA- NIES	P 82
A-2-1- DECORATION AU PINCEAU	P 82
A-2-2- DECALCOMANIES	P 82
A-2-3- EMPREINTES	P 83
A-2-4- FILAGE	P 83
A-2-5- INCRUSTATIONS	P 83
A-2-6- CUISSON DES DECORS	P 83
<b>B- <u>RISQUE TOXIQUE LORS DE L'UTILISATION DES MATIERES INTERMEDIAIRES.</u></b>	P 84
B-1- UTILISATION DES PATES	
B-2- UTILISATION DES MOULES EN RESINE	
B-3- UTILISATION DES COLORANTS	
B-4- UTILISATION DES DECALCOMANIES	
<b>III. ENTRETIEN DES MACHINES.</b>	P 85
<b>A. <u>INTRODUCTION-PRODUITS RENCONTRES</u></b>	P 86
<b>B. <u>TOXICITE DES SUBSTANCES RETROUVEES</u></b>	P 86
B-1- LES HUILES MINERALES	P 86
B-1-1- LES COMPOSITIONS	P 86
B-1-2- TOXICITE	P 87
B-1-3- INDEMNISATION	P 87
B-2- ADJUVANTS DES HUILES MINERALES	P 87
B-3- SOLVANTS UTILISES POUR LE DEGRAISSAGE	P 88
<b>IV. LES SYNDROMES PATHOLOGIQUES INDUITS EXAMINES PAR APPAREIL.</b>	P 90
A- SYNDROMES RESPIRATOIRES	P 91
B- PATHOLOGIE ORL	P 92
C- SYNDROME CARDIOVASCULAIRE	P 93
D- SYNDROME CUTANE	P 93
E- SYNDROME DIGESTIF, GASTRO-INTESTINAL ET HEPATIQUE	P 95
F- SYNDROME NEUROLOGIQUE, PSYCHIATRIQUE ET MUSCULAIRE	P 96
G- PATHOLOGIE OCULAIRE	P 97
H- PATHOLOGIE OSSEUSE	P 97

I- PATHOLOGIE RENALE	P 97
J- PATHOLOGIE DU SANG ET DES ORGANES HEMATOPOIETIQUES	P 98
V. LES MALADIES PROFESSIONNELLES SUSCEPTIBLES D'ETRE INDUITES PAR LES AGENTS CHIMIQUES RENCONTRES EN CERAMIQUE.	P 98
CONCLUSION	P 114
BIBLIOGRAPHIE	P 115
TABLE DES MATIERES	P 119

## RESUME.

La découverte des premiers gisements de kaolin a eu lieu à la fin du XVIII ème siècle à Saint Yrieix La Perche. A partir de là, la porcelaine de Limoges allait naître, se développer et devenir une des plus importante industrie de la région.

De nombreux ouvriers travaillent dans ces entreprises et sont confrontés quotidiennement à divers matériaux.

Au sein d'une même usine, cohabitent de nombreux ateliers, employant des produits très différents.

Si certains sont connus et étudiés, d'autres suscitent des interrogations chez les médecins chargés de la surveillance du personnel.

Ce travail se propose de les répertorier et de les étudier.

Bien que chaque substance possède une toxicité potentielle, les accidents et les maladies professionnelles sont rares.

## MOTS CLES.

Porcelaine

Risques toxiques

Maladies professionnelles