

→ A. Peltier, J.M. Elcabache,  
Laboratoire de chimie  
analytique minérale,  
Département  
Métrologie des polluants,  
Centre de Lorraine, INRS

# Traitement des déchets des piles et accumulateurs usagés

## Enquête dans des entreprises spécialisées

### INVESTIGATIONS IN FRENCH BATTERY COLLECTION AND RECYCLING PLANTS

The Analytical Chemistry laboratory of INRS assessed the occupational exposure of 380 employees in 15 enterprises specialised in the reprocessing of electrochemical generators accepting to take part in this study (2 firms sorting and preparing batteries for shipment to reprocessing centres, 7 recycling plants for alkaline, nickel-cadmium and zinc-carbon batteries, 5 spent lead accumulator processing plants). Assessments were also carried out in an enterprise with a workforce of 180 producing "mercury free" zinc-carbon batteries.

These assessments highlighted:

- a high potential risk of lead impregnation in the milling and fusion phases of spent lead accumulator processing;
- a potential risk of mercury intoxication during the use of pyrometallurgical processes allowing other mercury waste products to be processed simultaneously to spent batteries;
- that during the processing of nickel-cadmium batteries the air cleaning systems of the workshops are largely inefficient and must be improved. The constant wearing of filtering respirators is a solution that must remain temporary, the prevention measure to be applied as early as possible being the capture of the cadmium dust fume emissions at source.

● mapping ● waste product  
● battery ● accumulator  
● processing ● exploitation  
● exposure ● risk ● heavy metal

Le laboratoire de chimie analytique minérale de l'INRS a évalué l'exposition professionnelle de 380 salariés d'une quinzaine d'entreprises spécialisées dans le retraitement des générateurs électrochimiques qui ont accepté de collaborer à cette étude (deux entreprises de tri et préparation avant envoi aux centres de retraitement, sept entreprises de recyclage de piles alcalines et salines, et de piles et accumulateurs Ni-Cd, cinq entreprises de traitement des batteries au plomb usagées). Des évaluations ont également été effectuées dans une entreprise de fabrication de piles salines « sans mercure », qui emploie 180 travailleurs.

Ces investigations ont montré :

- qu'un risque important d'exposition au plomb existe dans les phases de broyage et de fusion des batteries au plomb usagées ;
- que le risque d'intoxication par le mercure est potentiel, lors de la mise en œuvre des procédés pyrométallurgiques qui permettent de traiter simultanément d'autres déchets mercuriels que les piles usagées ;
- que lors du traitement des accumulateurs Ni-Cd, l'épuration de l'air des ateliers est peu efficace et doit être améliorée. Le port permanent de masques à air filtré est une solution qui doit rester temporaire, le piégeage à la source des émissions de fumées et poussières de cadmium étant la mesure de prévention à mettre en place le plus rapidement possible.

● pile ● accumulateur ● déchet ● traitement ● valorisation ● cartographie  
● exposition ● métaux lourds

La lutte contre la pollution et la préservation de l'environnement sont des enjeux majeurs qui conditionnent l'évolution du monde industriel. Depuis une vingtaine d'années, le traitement des déchets est un secteur d'activité qui se développe et se spécialise. De nouvelles industries se créent, où l'exposition potentielle des travailleurs à de multiples produits toxiques doit être étudiée et évaluée, même si les effectifs qu'elles emploient sont faibles.

En 1999, l'INRS a collaboré à un groupe de travail « Déchets mercuriels » organisé par la Commission technique « Déchets et propreté » de l'Association générale des hygiénistes et techniciens municipaux (AGHTM). L'objectif de ce groupe était de faire le point sur la gestion actuelle de ce type de déchets (évaluation du gisement, capacités de traitement, réglementation...)

et d'envisager des perspectives (développement, évolution de la législation, nouveaux équipements...).

Le dossier résultant de ces travaux a été publié dans le Magazine *Techniques-Sciences-Méthodes* de l'Association [1, 2]. Dans le cadre de cette collaboration, l'INRS a proposé et entrepris une étude basée sur une enquête systématique dans les entreprises traitant et recyclant les déchets mercuriels, avec la participation active des services Prévention des Caisses régionales d'assurance maladie.

Devant la complexité des familles de déchets et des modes de recyclage, il a été décidé de limiter les investigations au domaine de la récupération et du traitement des générateurs électrochimiques en général.

Ces générateurs comprennent :

- les piles boutons, qui alimentent les dispositifs électroniques (piles au mercure, piles au lithium-cobalt...),
- Les piles cylindriques, qui alimentent les appareils portables (piles alcalines et salines, piles au nickel cadmium...),
- Les batteries de démarrage (batteries automobiles au plomb),
- Les batteries industrielles et de traction (batteries au plomb).

Le laboratoire de chimie analytique minérale de l'INRS a donc évalué la qualité de l'air des lieux de travail d'une quinzaine d'entreprises spécialisées dans le retraitement des générateurs électrochimiques qui ont accepté de collaborer à cette enquête, ainsi que dans une entreprise de fabrication de piles salines.

Le présent document rend compte des résultats obtenus, fait le point sur ces activités dont l'existence, d'un intérêt majeur pour la sauvegarde de l'environnement rassure, mais dont la précarité se doit d'être soulignée. En effet, des éléments tels que la baisse des cours des matières premières, les flux d'approvisionnement inférieurs aux prévisions, la menace d'interdiction des produits, contribuent à fragiliser les filières de retraitement.

Nombre de générateurs électrochimiques retraités, dans les sites visités lors de l'enquête, sont importés.

On relève dans le tableau I, cités comme composants principaux des piles, trois « métaux lourds » (appellation courante, sans fondement scientifique), stigmatisés par leur toxicité notoire pour l'homme et son environnement : le **mercure**, le **cadmium** et le **plomb**, dont la présence justifie, en dehors de toute considération économique, la nécessité des activités de recyclage.

## 1.2. Les batteries au plomb

Elles constituent 70 % de l'utilisation du plomb aujourd'hui (le solde comprenant les produits chimiques, les câbles sous-marins...). On évalue le nombre des batteries automobiles recyclées à 7,5 millions (soit 75 000 tonnes de plomb).

Depuis les années 1980, l'efficacité de la récupération des batteries usagées françaises est estimée à 90-95 % [4].

Certains sites traitent des batteries en provenance de toute la CEE.

## 1.3. Les techniques de recyclage des générateurs électrochimiques

### 1.3.1. Pyrométallurgie

#### Les piles

On procède à une séparation par criblage des piles boutons. Puis, un tri manuel ou magnétique sépare les piles alcalines et salines des piles au nickel cadmium. Les piles alcalines et salines sont traitées directement au four à arc (à titre indicatif, pour 10 tonnes de piles, on récupère 3 tonnes de métal).

Le mercure éventuellement présent dans les piles est vaporisé et les vapeurs sont piégées dans des tours de traitement des fumées équipées de filtres de charbon actif. Les piles au nickel-cadmium subissent un traitement spécifique. Après broyage et séparation des annexes (plastiques et métal, joints en polypropylène), elles sont pyrolysées à 750-800 °C. Le cadmium vaporisé est recondensé, et stocké sous forme de lingots.

Les autres métaux tels que Ni, Fe, Co, et le carbone sont repris dans le four. Le cadmium résiduel dans ce mélange n'excède pas 0,1 %.

# 1. Métaux « lourds » et générateurs électrochimiques : généralités

## 1.1. Les piles

Chaque personne utilise en moyenne douze piles par an selon les chiffres de l'AGHTM et de l'Organisation de coopération et du développement économique (OCDE) [1 à 3].

En France, 600 millions de piles à usage unique et piles rechargeables sont vendues chaque année, soit 25 000 tonnes. *Le tableau I* [4] décrit les différents types de produits et leur répartition sur le marché en 1998.

On ne connaît pas le tonnage des piles récupérées et recyclées : l'enquête de l'INRS l'estime à quelques milliers de tonnes (au maximum, 15 % des produits en circulation dans notre pays).

TABLEAU I

ESTIMATION DU MARCHÉ DES PILES EN 1998  
- ESTIMATION OF THE BATTERY MARKET IN 1998

Types de piles	Composants principaux	Mercure	Usage	Mise sur le marché (tonnes)
Pile saline	Carbone zinc	Traces < 0,05 %	Courant (radios, lampes...)	9 000
Pile alcaline	Manganèse	Oui, mais en proportion décroissante < 0,10 %	Idem	13 000
Pile bouton	Zinc/argent	0,5 à 1 %	Montres, calculatrices, ordinateurs	} 80
Pile à oxyde de mercure	Mercure	30 %	Pile haute tension, usage professionnel	
Pile bouton au lithium	Lithium	Pas de mercure	Mêmes usages que piles boutons	70
Accumulateurs nickel/cadmium rechargeables	Nickel/cadmium	Pas de mercure	Applications industrielles et usage courant	1 600
Autres accumulateurs	Plomb	Pas de mercure	Alarmes, engins de manutention	800

Les piles au lithium-cobalt ne font pas l'objet d'une séparation spécifique et sont traitées avec le lot des piles alcalines et salines ou celui des piles boutons au mercure.

### Les batteries au plomb

Un tri sépare les batteries de démarrage, les batteries de traction et les accumulateurs cadmium-nickel. Après élimination

de l'acide (qui est recyclé dans une unité spécialisée), les batteries sont stockées, démontées ou broyées, afin de séparer les plastiques et les parties métalliques des sels et oxydes de plomb.

Le plomb et ses composés sont fondus. Après affinage et lingotage, le plomb est adressé à l'utilisateur final (fabricants d'accumulateurs essentiellement).

### 1.3.2. Hydrométallurgie

Seules les piles alcalines et salines sont concernées par ce procédé, qui permet de revaloriser le zinc et le manganèse, et de séparer sélectivement le mercure contenu.

Un tri préalable élimine les piles boutons, les piles au lithium et les accumulateurs au nickel-cadmium. Après broyage et séparation des enveloppes en acier (tri magnétique), une attaque acide ou basique est effectuée en réacteur.

Le mercure est séparé soit à l'état de métal, soit par précipitation sous forme de sel insoluble. Les sels solubilisés de zinc et de manganèse sont soumis à une électrolyse, qui permet de les récupérer sous forme de métaux purs.

Ces techniques, ne faisant pas intervenir d'effet thermique important, sont intéressantes pour traiter le gisement ancien des piles usagées à teneur en mercure dépassant les préconisations actuelles des réglementations.

## 1.4. Réglementation - législation

### 1.4.1. Réduction des matières toxiques dans les piles [4]

Depuis le début des années 1990, l'Union européenne s'est engagée à réduire les matières dangereuses dans les piles, notamment le mercure.

Directives et décrets ont donc durci la réglementation en restreignant l'utilisation du mercure dans les piles. Les étapes de la réglementation sont rappelées dans le *tableau II*. Ces dispositions sont résumées dans le *tableau III*.

De plus, ces textes rendent obligatoires la collecte et la valorisation des piles et accumulateurs usagés.

Depuis le 18 avril 2002, le décret n° 2002-540 relatif à la classification des déchets, classe comme **déchets dangereux** les accumulateurs au plomb, les accumulateurs Ni-Cd, les piles contenant du mercure.

TABLEAU II

### ÉVOLUTIONS DE LA RÉGLEMENTATION - REGULATORY CHANGES

Années	Directives
1991	Directive n° 91/157 CEE du 18 mars 1991 relative aux piles et accumulateurs contenant certains métaux dangereux interdisant – sauf exceptions – la mise sur le marché des piles contenant plus de 0,025 % de poids de mercure.
1993	Directive n° 93/86 CEE du 4 novembre 1993.
1997	Décret n° 97-1328 du 30 décembre 1997 (JO du 1 <sup>er</sup> janvier 1998) – Transposition en Droit français de la directive de 1991.
1998	Directive n° 98/101/CEE du 22 décembre 1998 modifiant la première directive de 1991, abaissant le seuil de mercure dans les piles de 0,025 % de poids de mercure à 0,0005 % de poids de mercure.
1999	Décret n° 99/374 du 12 mai 1999 relatif à la mise sur le marché des piles et accumulateurs. Le champ d'application des règles relatives à la mise sur le marché et à la collecte est donc élargi aux piles et accumulateurs en général, et non plus aux seuls piles et accumulateurs contenant des substances dangereuses. Le décret est modifié en 1999 par le décret n° 99/1171 du 29 décembre 1999, qui transpose la directive n° 98/101/CE, et retient la nouvelle limite de 0,0005 %.

TABLEAU III

### RÉSUMÉ DES DISPOSITIONS - SUMMARY OF PROVISIONS

Ancienne réglementation	Réglementation en vigueur depuis le 1 <sup>er</sup> janvier 2000
Interdiction de mise sur le marché des piles alcalines au manganèse contenant plus de 0,025 % de poids de mercure.	Le seuil d'acceptation est de 0,0005 % du poids de mercure (ou 5 ppm, soit 5 parties par millions).
Exception pour les <b>piles à usages spécifiques</b> ou pour des conditions extrêmes mais ne contenant pas plus de 0,05 % de poids de mercure, et sauf exception pour les <b>piles type bouton</b> .	<b>Exception maintenue.</b> <b>Exception maintenue</b> , mais réservée aux piles ne contenant pas plus de 2 % de mercure.
Les piles incorporées sont également interdites lorsqu'elles contiennent plus de 25 mg/élément (toutes piles), ou quand elles contiennent plus de 0,025 % de poids de mercure (piles alcalines au manganèse).	Disposition reconduite et complétée par une interdiction des piles contenant plus de 5 ppm de mercure, si elles ont été mises en circulation à partir du 1 <sup>er</sup> janvier 1999.

TABLEAU IV

**VALEURS LIMITES D'EXPOSITION FRANÇAISES ET AMÉRICAINES**  
 - EXPOSURE LIMIT VALUES IN FRANCE AND THE UNITED STATES

	ACGIH (mg/m <sup>3</sup> )	VME (mg/m <sup>3</sup> )	VLE (mg/m <sup>3</sup> )
Hg vapeur et métal	0,025	0,050	/
Ni métal	1,5 (inhalable) A <sub>5</sub> (1)	1 C <sub>3</sub> (3)	/
Ni oxyde	0,2 (insoluble) A <sub>2</sub> (2)	1 C <sub>1</sub> (4)	/
Cd oxyde	/	/	0,050 C <sub>2</sub> (5)
Cd composés minéraux	0,010 inspirable A <sub>2</sub> (6) 0,002 alvéolaire A <sub>2</sub> (6)	0,050	/
Mercure vapeur et métal	0,025	0,050	/
Zinc oxyde, poussières	10 5	10 5	/ /
Manganèse et composés minéraux	0,2	1 (fumées)	/
Fer (oxyde de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en Fe)	5	5 (fumées)	/
Plomb métal et composés inorganiques en plomb	0,050 A (7)	0,150	/

(1) Non cancérigène chez l'homme dans l'état des connaissances actuelles.

(2) Cancérigène avéré chez l'homme.

(3) Cancérigène possible chez l'homme.

(4) Cancérigène avéré chez l'homme.

(5) Cancérigène assimilé (suspecté) chez l'homme.

(6) Cancérigène suspecté chez l'homme.

(7) Cancérigène suspecté chez l'homme.

#### 1.4.2. Hygiène du travail : valeurs limites d'exposition dans l'air des ateliers - Législation

##### Valeurs limites

Le ministère de l'Emploi et de la Solidarité a établi des valeurs limites pour la concentration des substances dangereuses dans les atmosphères de travail et celles signalées comme cancérigènes dans les circulaires du 19 juillet 1982 et du 14 mai 1985 et suivantes.

D'autre part, aux États-Unis, l'ACGIH (\*) a défini des valeurs limites ou Threshold Limit Value (TLV) destinées à servir de guide ou de recommandation technique pour une meilleure maîtrise des risques pour la santé au travail.

Les métaux entrant dans la composition des piles et accumulateurs usagés sont principalement le plomb, le mercure, le cadmium, le zinc, le manganèse, le nickel et le fer.

Le *tableau IV* rassemble les valeurs limites d'exposition françaises (VME) et américaines (TLV) de ces métaux [5, 6].

On notera qu'aux États-Unis, le manganèse est considéré comme un élément neurotoxique par l'ACGIH (atteintes similaires à celles de la maladie de Parkinson).

##### Législation

Les atteintes à la santé liées au plomb et à ses composés sont inscrites au tableau n° 1 de Maladies professionnelles (*voir annexe I*) (\*\*). La valeur limite (VME) est une valeur réglementaire qui ne doit en aucun cas être dépassée (concentration moyenne en plomb inhalé par le salarié durant 8 heures).

Le décret du 1<sup>er</sup> février 1988 définit entre autres les modalités de contrôle de la concentration en plomb atmosphérique (qui est à la charge des entreprises) et de la plombémie (taux de plomb sanguin contrôlé par le médecin du travail).

Par ailleurs, en France, le mercure et ses composés sont inscrits au tableau n° 2 de Maladies professionnelles, ainsi que le cadmium et ses composés sont inscrits au tableau n° 61 de Maladies professionnelles (*voir annexe II*) (\*\*).

##### Remarque

On notera que les composés inorganiques du plomb, du cadmium et du nickel entrant dans la composition des générateurs électrochimiques sont répertoriés dans les listes des substances classées cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (GMR) dans la réglementation de l'Union européenne (annexe 1 de la directive 67/548 modifiée, mise à jour en décembre 1998 [7]).

## 2. Enquête de l'INRS : modalités

### 2.1. Choix des entreprises ayant donné lieu à des investigations

Des mesures ont été effectuées de décembre 1998 à juin 2002, dans quinze entreprises de recyclage des piles et accumulateurs et dans une entreprise de fabrication de piles salines sans mercure.

##### Remarque

Pour mémoire, on citera le Guide pratique de ventilation n° 13 de l'INRS [8], résultant d'une enquête menée dans les ateliers de ce secteur d'activité dans les années 1990 et qui est régulièrement remis à jour. Il n'a pas été procédé à de nouvelles mesures dans ce secteur dans le cadre de la présente enquête.

(\*) ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, États-Unis.

(\*\*) Voir le document : Les maladies professionnelles. Guide d'accès aux tableaux du régime général et du régime agricole. Paris, INRS/MSA, 2000, ED 835, 340 p. Cette édition doit être complétée par les dispositions du décret n° 2003-110 du 11 février 2003, révisant et complétant les tableaux des maladies professionnelles annexés au livre IV du Code de la Sécurité sociale (J.O. du 13 février 2003. Un rectificatif paru au décret concerne le tableau n° 2 - Affections causées par le mercure et ses composés) (ndlr).



## 2.2. Répartition des entreprises de recyclage et de leurs effectifs par type de produit

### Tri et envoi aux centres de retraitement

Deux entreprises :

- un centre de tri de batteries au plomb,
- un centre de tri de piles jetables et rechargeables (Ni-Cd).

### Recyclage de piles alcalines, salines et piles boutons au mercure

Sept entreprises :

- six centres de traitement de piles alcalines et salines (dont 2 unités pilotes d'hydrométallurgie),
- un centre de traitement des piles boutons.

### Traitement des piles et accumulateurs rechargeables Ni-Cd

Une entreprise :

- centre de traitement.

### Traitement des batteries automobiles au plomb usagées

Cinq entreprises :

- trois centres de traitement avec affinage (2<sup>e</sup> fusion),
- deux centres de traitement sans affinage.

### Répartition des effectifs

L'entreprise de fabrication de piles salines emploie un effectif de 180 travailleurs.

Les centres de retraitement des piles et accumulateurs usagés ont des effectifs plus faibles, compris entre 22 et 100 travailleurs pour six usines, entre 7 et 20 travailleurs pour sept usines, entre 2 et 4 salariés pour trois usines ; soit environ 380 travailleurs pour quinze sites.

On notera le recours fréquent au travail temporaire (salariés en contrat à durée déterminée).

## 2.3. Nature des investigations – Matériel et méthode

La qualité de l'air inhalé par les travailleurs sur leur lieu de travail a été évaluée par des prélèvements d'atmosphère à poste fixe ainsi que des prélèvements d'air individuels (au niveau des voies respiratoires) durant un poste de travail complet.

### Prélèvements d'atmosphères à poste fixe de longue durée

■ ■ Prélèvements de la fraction inhalable de l'aérosol sur filtre fibre de quartz de 37 mm de diamètre en cassette type Millipore à 1 l/min, en vue de doser qualitativement et quantitativement les métaux solubles et insolubles par spectrométrie d'émission plasma, selon la norme NF X 43-257 [9] et la méthode n° 0003 du guide Métropol de l'INRS [10].

■ ■ Prélèvements de la fraction totale de l'aérosol sur filtre Nucléopore à 2 l/min en cassette type Millipore ouverte, pour l'examen en microscopie électronique en vue d'évaluer la taille des particules solides et leur composition élémentaire (analyse qualitative par microanalyse X).

### Prélèvements d'atmosphères individuels de longue durée

■ ■ Prélèvements individuels au niveau des voies respiratoires des salariés sur filtre en fibre de quartz de 37 mm de diamètre en cassette fermée type Millipore à un débit de 1 l/min pendant les périodes travaillées, selon la norme NF X 43-257 [9], pour doser qualitativement et quantitativement les métaux solubles et insolubles par spectrométrie d'émission à plasma (sauf le mercure), selon la méthode n° 0003 du guide Métropol de l'INRS [10].

#### Remarque

Si les travailleurs sont équipés de protections respiratoires durant leur tâche, les mesures sont réalisées à l'extérieur et à l'intérieur de la protection respiratoire (sauf s'il s'agit d'un demi-masque en papier facilement déchirable, et avec lequel toute intervention diminue l'étanchéité au visage). Les protections respiratoires utilisées dans les entreprises de ce secteur d'activité sont principalement des demi-masques de types P2 ou P3. Lorsque les postes de travail comportent un risque notoire (imprégnation massive au plomb ou inhalation de fumées d'oxyde de cadmium), les travailleurs sont équipés avec des masques complets à air filtré. Il convient de préciser qu'il est souvent impossible de convaincre les travailleurs de porter simultanément deux pompes de prélèvement durant un demi-poste de travail (à plus forte raison, durant un poste complet).

### Cas particulier du mercure

La concentration ambiante en mercure (vapeurs) a été mesurée ponctuellement avec un appareil à lecture directe (type Schaw city MVI).

Des prélèvements de longue durée, à poste fixe ou individuels, ont été réalisés avec des tubes de charbon actif, selon la méthode INRS décrite dans la brochure « Le mercure » de l'INRS [11] et dans la méthode n° 0024 du guide Métropol [10].

L'analyse est effectuée par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme, selon la méthode décrite dans les mêmes documents cités en référence.

#### Remarque

Les vapeurs de mercure ont également été prélevées à titre indicatif sur des tubes préconisés par le NIOSH et vendus par la société SKC, remplis d'un mélange d'oxydes, type Anasorb C300 (Carulite ou Hydrar) présentés sous deux conditionnements :

- tubes de 200 mg - pour prélèvement à un débit de 0,2 l/min ;
- tubes de 500 mg - orifice d'entrée de 8 mm pour prélèvement à un débit de 1 l/min. Ces derniers peuvent être associés à une cassette de 37 mm de diamètre équipée d'un filtre en fibre de quartz pour prélever simultanément l'aérosol particulaire.

## 3. Résultats

### 3.1. Généralités

Ils sont rassemblés dans une série de *tableaux* (V à IX) par type d'activité :

- recyclage des batteries automobiles au plomb (entreprises BP 1 à BP 6),
- recyclage des piles et batteries Ni - Cd (entreprises Ni-Cd 1 et Ni-Cd 2),
- recyclages des piles alcalines et salines (entreprises PAS 1 à PAS 7) :
  - a) hydrométallurgie,
  - b) pyrométallurgie,
- fabrication de piles salines sans mercure (entreprises FPS).

Chaque tableau rassemble les résultats obtenus dans chaque atelier lors des mesures à poste fixe (PA) et des mesures individuelles (PI), en précisant les valeurs extrêmes et la médiane (résultat souligné) par élément toxique pour l'environnement des postes de travail.

Le port de matériel de protection respiratoire (EPR) est également précisé ainsi que la nature des mesures individuelles dans le masque (DM) ou hors du masque (HM).

Durant ces investigations, plus de 410 prélèvements d'ambiance et 60 prélèvements individuels ont été effectués.

**RECYCLAGE DES BATTERIES AUTOMOBILES USAGÉES - RÉSULTATS DES MESURES À POSTE FIXE (PA) ET AU NIVEAU DES VOIES RESPIRATOIRES (PI), en mg/m<sup>3</sup> (\*)**  
 - SPENT CAR BATTERY RECYCLING - RESULTS OF THE STATIONARY AND BREATHING ZONE MEASUREMENTS IN mg/m<sup>3</sup>

TABLEAU V

Entreprise	ATELIERS							EPR
	Eléments	Stockage	Broyage	Maintenance	Fours de réduction	Affinage		
BP 1	Plomb	PA 12 mesures 0,010 - 0,013 - 0,025 PI 2 mesures 0,030 - 0,044 DM 0,066 - 0,131 HM	PA 8 mesures 0,013 - 0,016 - 0,022 (atelier en panne)	—	—	—	—	Oui : masque à air filtré. Mesures DM et HM
BP 2	Plomb	PA 8 mesures 0,035 - 0,064 - 0,087	PA 15 mesures 0,035 - 0,054 - 0,079 (panne en journée) PI 2 mesures HM 0,347 - 0,676	—	—	—	—	Oui : demi-masque P3
BP 3	Plomb	PA 9 mesures 0,008 - 0,019 - 0,025	PA 16 mesures 0,006 - 0,009 - 0,010 PI 1 mesure 0,040	—	—	—	—	Non
BP 4	Plomb Cadmium Antimoine	—	PA 9 mesures Pb 0,050 - 0,067 - 0,145 - Cd, Sb < LD PI 1 mesure HM Pb 0,243 Sb 0,006 Cd 0,007	PA 5 mesures Pb 0,015 - 0,017 - 0,029 Cd, Sb < LD	PA 16 mesures Pb 0,144 - 0,179 - 0,346 Cd 0,003 - 0,012 Sb 0,003 - 0,007	PA 5 mesures Hall Pb 0,095 - 0,116 - 0,119 Cd 0,003 - 0,003 Sb 0,003 - 0,004 PA 1 mesure plancher Pb 0,700 Cd 0,007 Sb 0,014 PA 1 mesure en cabine Pb 0,045 Cd 0,002 Sb < LD PI 1 mesure HM Pb 0,651 Cd 0,027 Sb 0,009	Oui : demi-masque P2 P3. 1 masque à air filtré. Mesures HM et DM.	
BP 5	Plomb	PA 2 mesures 0,015 - 0,022	PA 3 mesures matin Pb 0,126 - 0,127 - 0,144 PA 4 mesures après-midi Pb 0,077 - 0,078 - 0,080	—	PA 8 mesures matin Pb 0,107 - 0,181 - 0,247 PA 1 mesure après midi Pb 0,289 - 0,420 - 0,473	PA 8 mesures matin Pb 0,080 - 0,036 - 0,052 PA 1 mesure après midi Pb 0,019 - 0,031 - 0,042	Oui : demi-masque P2 ou P3.	
BP 6	Plomb	PA 1 mesure 0,065	A l'arrêt le jour des mesures	PA 5 mesures Pb 0,013 - 0,024 - 0,027 PI 1 mesure HM Pb 0,109	PA 5 mesures près du four Pb 0,341 - 0,416 - 0,730 PA 5 mesures en cabine de commande Pb 0,029 - 0,031 - 0,036 PI 1 mesure HM 1,640	PA 5 mesures Pb 0,064 - 0,076 - 0,100 PI 1 mesure HM Pb 0,244	Oui : masque à air filtré. Mesures HM.	

TABLEAU VI

**RECYCLAGE DES BATTERIES ET PILES NI-Cd- RÉSULTATS DES MESURES À POSTE FIXE (PA) ET AU NIVEAU DES VOIES RESPIRATOIRES (PI), en mg/m<sup>3</sup> (\*)**  
 - NICKEL-CADMIUM BATTERY RECYCLING - RESULTS OF THE STATIONARY AND BREATHING ZONE MEASUREMENTS IN mg/m<sup>3</sup>

Entreprise	Éléments	ATELIERS				EPR
		Maintenance - Stockage	Tri	Casse-Broyage	Fours	
NiCd 1	Cadmium Nickel	<b>PA</b> 2 mesures stockage Cd 0,026 - 0,065 Ni 0,016 - 0,030 <b>PA</b> 4 mesures - Maintenance Cd 0,019 - <b>0,039</b> - 0,046 Ni 0,007 à 0,020	<b>PA</b> 6 mesures Cd 0,030 - <b>0,085</b> - 0,099 Ni 0,020 à 0,073 <b>PI</b> 5 mesures DM Cd 0,001 à 0,004 Ni 0,001 à 0,003	<b>PA</b> 4 mesures Cd 0,031 - <b>0,035</b> - 0,047 Ni 0,019 à 0,035 <b>PI</b> 1 mesure DM Cd 0,006 Ni 0,005	<b>PA</b> 7 mesures (pyrolyse 450 - 500°) Cd 0,026 - <b>0,039</b> - 0,077 Ni 0,008 à 0,028 <b>PI</b> 1 mesure DM (pyrolyse) Cd 0,007 Ni 0,002	Oui - Masque à cartouches P3 et charbon - Mesures DM
		<b>PA</b> 4 mesures Maintenance Cd 0,030 - <b>0,110</b> - 0,200 Ni 0,014 à 0,041 <b>PI</b> 1 mesure maintenance Cd 0,003 DM - 0,300 HM Ni < 0,001 DM - 0,040 HM <b>PI</b> 4 mesures stockage Cd 0,008 à 0,020 DM - 0,185 à 0,460 HM Ni > 0,001 DM - 0,026 à 0,099 HM	<b>PI</b> 1 mesure Cd 0,092 HM Ni 0,026 HM	<b>PI</b> 4 mesures Cd 0,004 à -0,020 (DM) -0,022 à -0,073 (HM) Ni < 0,001 DM - 0,008 à 0,065 HM <b>PA</b> 4 mesures (compactage) Cd 0,840 à 1,760 Ni 0,209 à 0,530 <b>PI</b> 2 mesures (compactage) Cd 0,003 DM - 0,630 - 1,37 HM Ni 0,001 DM - 0,057 - 0,153 HM	<b>PA</b> 18 mesures fours (pyrolyse 750 - 800°) Cd 0,034 - <b>0,355</b> - 0,582 Ni < 0,001 à 0,017 <b>PA</b> 4 mesures (salle de contrôle) Cd 0,015 à 0,020 Ni < 0,001 <b>PA</b> 4 mesures (distillation) Cd 0,144 à 0,300 Ni 0,016 à 0,040 <b>PI</b> 3 mesures fours (pyrolyse) Cd 0,013 à 0,025 (DM) - 2,2 à 5,00 (HM) Ni < 0,001 DM - 0,035 à 1,14 HM	Oui - Masque à air filtré Mesures HM et/ou DM

(\*) Légende : PA : Prélèvement d'ambiance à poste fixe - PI : Prélèvement individuel au niveau des voies respiratoires - EPR : Equipement de protection respiratoire - HM : Mesures hors de la protection - DM : Mesures dans la protection - LD : Limite de détection.

Nota : Tous les résultats en bleu désignent la médiane de la série de mesures.

### 3.2. Résultats obtenus dans les usines de traitement des batteries automobiles usagées

Ils sont rassemblés dans le *tableau V* ; ils concernent 170 prélèvements d'ambiance à poste fixe et 15 prélèvements individuels, au niveau des voies respiratoires des salariés.

Cinq types d'ateliers caractérisent les six entreprises visitées : stockage, broyage, maintenance, local des fours de réduction, local des fours d'affinage.

Certaines mesures ont été effectuées conjointement avec les laboratoires agréés chargés des mesures périodiques réglementaires, dans le cadre de la réglementation de février 1988.

### 3.3. Résultats obtenus dans les usines de traitement des piles et accumulateurs nickel-cadmium usagés

Ils sont rassemblés dans le *tableau VI* ; ils concernent 50 prélèvements d'ambiance et 24 prélèvements individuels, au niveau des voies respiratoires.

Quatre types d'ateliers sont rencontrés dans les deux entreprises Ni-Cd 1 et Ni-Cd 2 visitées : stockage et maintenance, tri, broyage et casse, local des fours de fusion.

TABLEAU VII

**TRAITEMENT PAR HYDROMÉTALLURGIE DES PILES ALCALINES SALINES USAGÉES. RÉSULTATS DES MESURES À POSTE FIXE (PA)  
ET AU NIVEAU DES VOIES RESPIRATOIRES (PI), EN mg/m<sup>3</sup> (\*)**

- HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF SPENT ZINC-CARBON BATTERIES -  
RESULTS OF THE STATIONARY AND BREATHING ZONE MEASUREMENTS IN mg/m<sup>3</sup>

Entreprise	Eléments	ATELIERS					EPR
		Stockage et tri	Broyage	Réacteur	Récupération des métaux ou des sels		
PAS 1	Mercure Zinc Manganèse Fer	PA 4 mesures Hg 0,005 à 0,006 Zn 0,017 à 0,034 Mn 0,017 à 0,034 Fe 0,006 à 0,009	PA 4 mesures Hg 0,004 à 0,005 Zn 0,020 à 0,029 Mn 0,010 à 0,011 Fe 0,007 à 0,015	PA 12 mesures Hg 0,003 à 0,012 Zn 0,011 à 0,022 Mn 0,004 à 0,017 Fe 0,004 à 0,009	(Electrolyse)	Non	
PAS 2	Mercure Zinc Manganèse	PA 4 mesures Hg 0,007 à 0,010 Zn 0,023 à 0,57 Mn 0,011 à 0,026 PI 2 mesures Hg 0,006 et 0,004	PA 6 mesures Hg 0,003 à 0,013 Zn 0,237 à 0,278 Mn 0,152 à 0,184 PI 3 mesures Hg 0,006 à 0,015	—	(Lavage et filtration) PA 12 mesures Hg 0,003 à 0,012 Zn 0,079 à 0,119 Mn 0,039 à 0,067	Non	
PAS 3	Mercure Fer Manganèse Zinc	PA 16 mesures Hg 0,008 à 0,020 Zn 0,016 à 0,045 Mn 0,004 à 0,014 Fe 0,018 à 0,126	PA 2 mesures Hg 0,041 à 0,041 Zn 0,029 Mn 0,013 Fe 0,025	—	(Electrolyse)	Non	

(\*) Légende : PA : Prélèvement d'ambiance à poste fixe - PI : Prélèvement individuel au niveau des voies respiratoires - EPR : Equipement de protection respiratoire - HM : Mesures hors de la protection - DM : Mesures dans la protection - LD : Limite de détection.  
Nota : Tous les résultats en bleu désignent la médiane de la série de mesures.

### 3.4. Résultats obtenus dans les usines de traitement des piles alcalines et salines usagées

Le *tableau VII* est consacré aux résultats des mesures effectuées dans trois usines hydrométallurgiques (60 échantillons prélevés à poste fixe et 5 échantillons prélevés au niveau des voies respiratoires des salariés).

Le *tableau VIII* est consacré aux résultats des mesures effectuées dans quatre usines pyrométallurgiques (96 échantillons prélevés à poste fixe et 14 échantillons prélevés au niveau des voies respiratoires des salariés).

### 3.5. Résultats des mesures effectuées dans une entreprise de fabrication de piles salines sans mercure

Ils figurent dans le *tableau IX* et correspondent à 26 échantillons prélevés à poste fixe et à 8 prélèvements au niveau des voies respiratoires du personnel.

## 4. Discussion

### 4.1. Recyclage des batteries automobiles au plomb (tableau V)

#### Atelier de stockage

Il n'a pas été relevé de dépassement de la VME relative au plomb. Les mesures d'ambiance réalisées à hauteur des voies respiratoires sont au nombre de 32. On observe que dans l'entreprise BP 2, deux mesures dépassent la moitié de la VME. Les mesures effectuées à l'intérieur des protections respiratoires de deux salariés de l'usine BP 1 mettent en évidence des concentrations en plomb inhalé très inférieures à la VME.

#### Ateliers de casse ou de broyage

(55 mesures d'ambiance et 4 mesures individuelles). Dans trois entreprises : BP 1, BP 2 et BP 6, l'atelier de broyage des batteries était à l'arrêt ou en panne le jour des mesures. Les concentrations en plomb ambiant mesurées dans ces entreprises sont inférieures à la VME, mais elles peu-

vent atteindre ou dépasser la moitié de cette VME. C'est le cas de l'entreprise BP 2 (3 mesures sur 8).

Dans cette même entreprise, les mesures effectuées au niveau des voies respiratoires de deux salariés (hors masque de protection en papier) durant un demi-poste de travail de maintenance-réparation sur le broyeur sont très supérieures à la valeur limite de 0,15 mg/m<sup>3</sup> (respectivement, 0,347 et 0,676 mg/m<sup>3</sup>).

Dans l'entreprise BP 3, les accumulateurs au plomb sont démontés et non broyés : les 16 mesures à poste fixe ont mis en évidence des concentrations en plomb très faibles (inférieures à 0,010 mg/m<sup>3</sup>). Dans les entreprises BP 4 et BP 5, les concentrations ambiantes en plomb sont comprises entre 0,050 mg/m<sup>3</sup> et 0,145 mg/m<sup>3</sup> (16 mesures sur les deux sites). Une mesure individuelle, effectuée en dehors d'une protection respiratoire à air filtré, donne une concentration en plomb de 0,243 mg/m<sup>3</sup>.

On notera que dans ces deux entreprises, les postes de broyage sont potentiellement à risque et que des aménagements sont à envisager.



TABLEAU VIII

**TRAITEMENT PAR PYROMÉTALLURGIE DES PILES ALCALINES SALINES USAGÉES**  
**RÉSULTATS DES MESURES À POSTE FIXE (PA) ET AU NIVEAU DES VOIES RESPIRATOIRES (PI), en mg/m<sup>3</sup>**

– PYROMETALLURGICAL PROCESSING OF SPENT ZINC-CARBON BATTERIES –  
 RESULTS OF THE STATIONARY AND BREATHING ZONE MEASUREMENTS IN mg/m<sup>3</sup>

ATELIERS					
Entreprise	Eléments	Stockage et tri	Broyage	Four et distillation	EPR
PAS 4	Mercure	PA 8 mesures Hg 0,002 à 0,003	(Système clos)	PA 17 mesures Hg 0,008 et 0,0012 PI 2 mesures HM (chargement et fermeture du four) 0,017 et 0,181	Oui - Cagoule à adduction d'air
PAS 5	Mercure Fer Manganèse Zinc	—	—	PA 12 mesures Hg 0,001 à 0,008 Fe 0,025 à 0,060 Mn 0,017 à 0,067 Zn 0,080 à 0,180 PI 4 mesures Hg < 0,002 Fe 0,070 à 0,0220 Mn 0,025 à 0,073 Zn 0,130 à 0,250 PI 1 mesure à la coulée Hg < 0,001 Fe 0,250 Mn 0,420 Zn 0,900	Non - tenue anti-chaueur
PAS 6	Mercure (piles et tubes fluo)	PA 7 mesures Hg 0,009 à 0,019 à 0,036	PA 17 mesures Hg < 0,001 à 0,027 à 0,173 PI 2 mesures HM Hg 0,010 et 0,010	PA 19 mesures Hg 0,038 à 0,074 à 1,170 PI 2 mesures HM Hg 0,034 et 0,045	Oui - Masque à cartouche charbon ou cagoule à adduction d'air
PAS 7	Mercure Cobalt Chrome Zinc Manganèse Fer	PA 4 mesures Hg < 0,001 à 0,002 Co < 0,005 Cr 0,002 à 0,009 Fe 0,067 à 0,148 Mn 0,010 à 0,023 Zn 0,026 à 0,048 PI 1 mesure Hg 0,001 Co < 0,005 Mn 0,026 Cr 0,001 Fe 0,267 Zn 0,091	—	PA 12 mesures Hg 0,001 à 0,003 Co < 0,005 Cr 0,002 à 0,009 Mn 0,002 à 0,0023 Fe 0,050 à 0,220 Zn 0,022 à 0,068 PI 2 mesure Hg 0,001 et 0,006 Co < 0,005 Cr 0,008 et 0,017 Fe 0,702 et 1,147 Mn 0,025 et 0,521 Zn 0,169 et 0,462	Oui - Pour 1 salarié (HM)

TABLEAU IX

**FABRICATION DE PILES SALINES SANS MERCURE AJOUTÉ - RÉSULTATS DES MESURES À POSTE FIXE (PA)**  
**ET AU NIVEAU DES VOIES RESPIRATOIRES (PI), en mg/m<sup>3</sup>** – PRODUCTION OF MERCURY-FREE ZINC-CARBON BATTERIES –  
 RESULTS OF THE STATIONARY AND BREATHING ZONE MEASUREMENTS IN mg/m<sup>3</sup>

POSTES DE TRAVAIL				
Entreprise	Eléments	Assemblage des éléments	Fabrication des masses (mélange)	EPR
FPS	Manganèse Fer Zinc Absence de plomb et Mercure	PA 20 mesures Mn 0,020 - 0,027 - 0,050 Fe 0,007 - 0,009 - 0,020 Zn 0,014 - 0,018 - 0,038 PI 6 mesures Mn 0,052 - 0,077 - 0,140 Fe 0,015 - 0,020 - 0,027 Zn 0,032 - 0,071 - 0,092	PA 6 mesures Mn 0,0244 - 0,704 - 0,876 Fe 0,000 - 0,043 - 0,052 Zn 0,001 - 0,036 - 0,043 PI 2 mesures HM Mn 1,358 - 2,105 Fe 0,001 - 0,002 Zn 0,174 - 0,251	Oui - 1/2 masque papier type P3

### Atelier de maintenance

(10 mesures d'ambiance et 1 mesure individuelle). Dans deux ateliers visités (usines BP 4 et BP 6), les mesures effectuées à poste fixe ont mis en évidence des concentrations ambiantes en plomb très inférieures à la moitié de la VME. Une mesure, effectuée au niveau des voies respiratoires d'un salarié équipé d'un masque à air filtré, donne une concentration en plomb de  $0,109 \text{ mg/m}^3$  à l'extérieur du masque.

#### Remarque

Les métaux décelés à l'analyse qualitative, autres que le plomb (essentiellement le cadmium et l'antimoine) n'ont pas été décelés dans les échantillons prélevés dans les ateliers de stockage, broyage et maintenance des 6 entreprises visitées (analyses en limite de détection).

### Atelier des fours de réduction

(45 mesures d'ambiance et 6 mesures individuelles dans 3 entreprises). Les entreprises BP 1, BP 2, BP 3 ne possèdent pas de fours de réduction. Les échantillons prélevés à poste fixe dans les entreprises BP 4, BP 5 et BP 6 dépassent la VME de  $0,150 \text{ mg/m}^3$ , à raison de 38 mesures sur 45 effectuées.

Parmi ces mesures, six d'entre elles ont été réalisées aux postes de contrôle des usines BP 4 et BP 6, totalement isolés par rapport aux émissions des fours (mesures inférieures à la VME à ces postes). Les mesures individuelles effectuées hors des protections respiratoires à air filtré portées par 5 salariés, atteignent ou dépassent toutes la VME (de  $0,139 \text{ mg/m}^3$  à  $1,640 \text{ mg/m}^3$ ). Des mesures conjointes effectuées dans et hors du masque d'un salarié mettent en évidence respectivement les valeurs suivantes :  $0,016 \text{ mg/m}^3$  et  $0,868 \text{ mg/m}^3$  (entreprises BP 4). Une mesure, effectuée hors du masque d'un salarié de l'entreprise BP 6, atteint  $1,640 \text{ mg/m}^3$ .

### Atelier des fours d'affinage

(28 mesures d'ambiance et 2 mesures individuelles). Ces fours n'existent que dans les entreprises BP 4, BP 5 et BP 6. Une seule mesure à poste fixe dépasse la VME. La moitié de la VME est dépassée à raison de 9 mesures sur 28 effectuées à poste fixe. Deux prélèvements individuels effectués hors des protections respiratoires dépassent la VME.

La *figure 1* décrit la répartition des concentrations en plomb atmosphérique

mesurées dans les 6 usines de recyclage de batteries visitées lors de l'enquête (185 échantillons atmosphériques au total).

#### Remarque

Dans les ateliers des fours de réduction et d'affinage de l'usine BP 4, des teneurs en cadmium non négligeables ont été mises en évidence ; près de 15 mesures à poste fixe sur 28 dépassent la TLV en vigueur aux États-Unis de  $0,002 \text{ mg/m}^3$ , relative à l'oxyde de cadmium CdO alvéolaire, forme sous laquelle se retrouve le cadmium dans les fumées émises par le métal en fusion. Un seul salarié est équipé d'un masque à air filtré, les autres bénéficient de demi-masques en papier type P3. Le remplacement de cet équipement est de toute évidence à envisager.

### Bilan des mesures dans cette activité

Un risque réel d'imprégnation au plomb existe dans les ateliers où s'effectuent le broyage et la fusion (fours de réduction). Les équipements de protection respiratoire au poste de broyage se limitent souvent à des demi-masques en papier de type P3. Les salariés affectés au chargement et déchargement des fours de réduction bénéficient parfois de masques à air filtré, mais surtout de demi-masques en papier type P3, ce qui est insuffisant. On a pu constater que la remise en état des fours de réduction (remplacement du revêtement réfractaire) est assurée par des salariés de sociétés extérieures, mal équipés pour cette tâche très polluante (port de demi-masques en papier uniquement). Un plan de prévention circonstancié devrait être établi à leur intention et un matériel de protection adéquat devrait être fourni par l'entreprise d'accueil, d'autant plus que ces maintenances sont réalisées dans des locaux en activité, à côté de fours de réduction en fonctionnement. Tous ces ateliers sont soumis à des contrôles atmosphériques dans le cadre de la réglementation française depuis 1988. De ce fait, les constats formulés plus haut devraient être moins sévères. Mais on ne peut nier que les mesures à poste fixe effectuées périodiquement par les laboratoires agréés ne sont pas des évaluations de l'exposition des salariés mais plutôt celles des émissions près des sources polluantes. Compte tenu de la dimension des ateliers, le nombre de ces mesures est faible, les laboratoires ne disposant que de six ou huit pompes de prélèvement pour mener leurs investigations en une seule journée, ce qui donne une approche très superficielle de l'évaluation des risques d'exposition au plomb dans ce type d'activité.

## 4.2. Recyclage des piles et accumulateurs au nickel-cadmium

### Ateliers de maintenance et de stockage (émissions de poussières)

L'entreprise Ni-Cd 1 est une unité de tri et de séparation des piles diverses qui lui sont adressées. Elle sélectionne les piles Ni-Cd et les conditionne pour le traitement final dans l'entreprise Ni-Cd 2 (casse - broyage - grillage à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Les éléments Ni, Fe, Mn, Zn dans l'usine Ni-Cd 1 sont présents dans les prélèvements d'atmosphère, mais ne dépassent en aucun cas les valeurs limites d'exposition françaises ou américaines. Il en est de même pour les concentrations atmosphériques en nickel mesurée, dans l'usine Ni-Cd 2.

Tous les salariés portent des masques à cartouche P3 avec filtre de charbon actif pour piéger les poussières métalliques et les vapeurs de mercure. Les concentrations ambiantes en cadmium dépassent toutes la TLV américaine de  $0,010 \text{ mg/m}^3$ . Trois mesures sur dix dépassent la VME française de  $0,050 \text{ mg/m}^3$ .

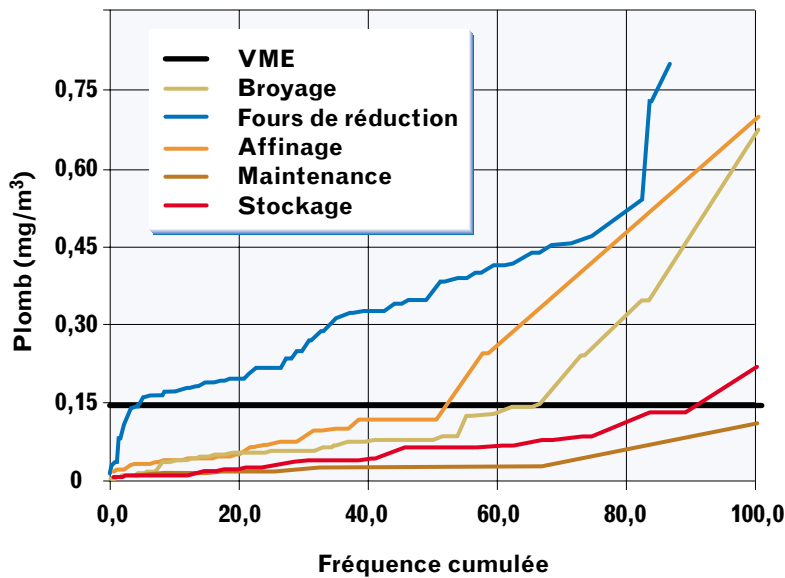
Les mesures individuelles effectuées à l'intérieur des masques portés par les salariés atteignent ou dépassent la TLV américaine de  $0,010 \text{ mg/m}^3$  (composés minéraux du cadmium - fraction inhalable de l'aérosol) à raison de quatre mesures sur six. À l'extérieur des protections les concentrations en cadmium mesurées sont comprises entre  $0,135 \text{ mg/m}^3$  et  $0,460 \text{ mg/m}^3$ .

### Atelier de tri (émissions de poussières)

Les concentrations ambiantes en Ni, Fe, Mn, Zn mesurées dans l'usine Ni-Cd 1 sont très inférieures aux valeurs limites d'exposition. Les mesures à poste fixe en cadmium dépassent toutes la TLV américaine de  $0,010 \text{ mg/m}^3$ . La VME française de  $0,050 \text{ mg/m}^3$  est dépassée pour trois mesures sur six. Les mesures individuelles effectuées à l'intérieur des masques à cartouche filtrante ne mettent pas en évidence de dépassement des TLV ou VME du cadmium alors qu'une mesure effectuée hors de la protection respiratoire met en évidence un dépassement de la VME française ( $0,092 \text{ mg/m}^3$ ).

### Atelier de casse et de broyage (émissions de poussières)

Toutes les mesures à postes fixes effectuées dans les entreprises Ni-Cd 1 et Ni-Cd 2 dépassent la TLV américaine de  $0,010 \text{ mg/m}^3$  pour l'élément cadmium.



**Fig. 1. Distribution du plomb pendant le recyclage des batteries**

— Distribution of airborne lead concentrations measured in the six battery recycling plants visited during the survey (185 air samples in total)

Dans l'entreprise Ni-Cd 2, les mesures à poste fixe de la concentration en cadmium sont particulièrement élevées (jusqu'à 1,740 mg/m<sup>3</sup>), mais tous les salariés portent des masques à air filtré, qui réduisent la concentration en Cd inhalé à quelques microgrammes par mètre cube (une mesure sur six atteint 0,020 mg/m<sup>3</sup>).

Dans l'entreprise Ni-Cd 1, les concentrations ambiantes en Ni, Fe, Mn, Zn sont toutes très inférieures aux valeurs limites d'exposition de ces éléments.

#### Remarque

Lors des mesures effectuées dans l'entreprise Ni-Cd 1, la présence de vapeurs de mercure a été signalée mais non mesurée dans les secteurs maintenance-stockage-tri-broyage. Des mesures atmosphériques ont été réalisées par le laboratoire de chimie de la Caisse régionale d'assurance maladie (GRAM) de Lyon en 2002, qui mettent en évidence des concentrations faibles inférieures ou égales de 0,010 mg/m<sup>3</sup>.

#### Ateliers des fours (émissions de fumées de CdO)

Dans l'entreprise Ni-Cd 1, les concentrations mesurées dépassent toutes les TLV

américaines de 0,002 mg/m<sup>3</sup> et 0,010 mg/m<sup>3</sup>. Deux mesures sur sept dépassent la VME française de 0,050 mg/m<sup>3</sup>, alors que les concentrations ambiantes en Ni, Mn, Zn, Fe sont toutes très inférieures à leur VME. Une mesure individuelle effectuée dans la protection respiratoire dépasse la TLV américaine de 0,002 mg/m<sup>3</sup> (CdO alvéolaire).

Aux différents points de prélèvements à poste fixe, on relève 17 dépassements de la VME française du cadmium pour 18 mesures (médiane à 0,355 mg/m<sup>3</sup>), alors que les concentrations en nickel à ces mêmes points de mesure ne dépassent pas 0,017 mg/m<sup>3</sup>. La salle de contrôle isolée et ventilée donne des concentrations ambiantes en cadmium de l'ordre de 0,015 mg/m<sup>3</sup> à 0,020 mg/m<sup>3</sup> qui dépassent les TLV américaines.

A la distillation du cadmium, les concentrations mesurées dépassent toutes la VME française (4 mesures). Les mesures individuelles effectuées à l'intérieur des masques à air filtré portés par les salariés ont mis en évidence des concentrations en cadmium comprises entre 0,013 et 0,025 mg/m<sup>3</sup>, qui dépassent les TLV américaines.

Les mesures effectuées à l'extérieur des masques dépassent 2 mg/m<sup>3</sup>, bien que les salariés ne résident pas dans le local des fours en dehors des phases de chargement et de déchargement.

A l'intérieur des protections respiratoires, les concentrations inhalées en nickel sont très faibles par rapport aux TLV et VME.

#### Bilan des mesures dans cette activité

Compte tenu des risques inhérents au cadmium, on ne peut que déplorer la mise en évidence de très fortes concentrations ambiantes dans ces deux entreprises le jour des mesures.

Le port permanent et obligatoire de protection respiratoire par les salariés pendant leur poste abaisse le niveau de risque d'imprégnation toxique. Mais il n'en reste pas moins vrai qu'il faudra revoir en totalité les installations de dépoussiérage, les concentrations mesurées dans les protections n'en seront que plus basses.

Par ailleurs, ce matériel impose des contraintes physiques importantes aux salariés ; il est possible que l'inconfort ainsi créé soit à l'origine de dérives liées à la nécessité du port permanent durant le travail.

### 4.3. Recyclage des piles alcalines et salines

#### 4.3.1. Procédé hydrométallurgique (émissions de vapeurs de mercure et de poussières dans trois entreprises)

##### Atelier de stockage et de tri

Les concentrations ambiantes en mercure (24 prélèvements effectués) ne dépassent en aucun cas les valeurs limites américaines et françaises) et sont comprises entre 0,005 mg/m<sup>3</sup> et 0,020 mg/m<sup>3</sup> (usines PAS 1, PAS 2 et PAS 3). De même, les concentrations ambiantes en poussières de Zn, Mn, Fe dans ces mêmes ateliers sont toutes très inférieures aux valeurs limites d'exposition. Les mesures individuelles de la concentration en vapeurs de mercure inhalées donnent des résultats très faibles (0,004 mg/m<sup>3</sup> et 0,006 mg/m<sup>3</sup>).

##### Postes de broyage (émissions de poussières et de vapeurs de mercure)

Dans les entreprises PAS 1 et PAS 2, toutes les concentrations ambiantes en Hg, Zn, Mn, Fe sont inférieures aux valeurs limites américaines et françaises. Dans l'entreprise PAS 3, deux mesures ambiantes en mercure dépassent la TLV américaine de 0,025 mg/m<sup>3</sup>, alors que la température dans l'atelier n'excédait pas 7 °C, ce qui laisse augurer des teneurs atmosphériques plus élevées encore à la belle saison. Les mesures individuelles effectués sur trois salariés donnent des concentrations en mercure inhalé acceptables, comprises entre 0,006 mg/m<sup>3</sup> et 0,015 mg/m<sup>3</sup>.

##### Postes du/des réacteur(s) (attaque acide ou basique) et de récupération des métaux et des sels après électrolyse

Toutes les mesures à poste fixe effectuées dans les usines PAS 1 et PAS 2 donnent des concentrations ambiantes en Hg, Zn, Mn, Fe très inférieures aux TLV et VME.

##### Bilan des mesures effectuées lors du traitement hydrométallurgique des piles alcalines et salines (60 mesures à poste fixe et 5 mesures individuelles)

Les résultats des investigations menées dans ces trois sites hydrométallurgiques sont acceptables (sauf au poste de broya-

ge de l'usine PAS 3, où des modifications sont à prévoir). Ce mode de traitement des piles à teneur en mercure semble ne pas être à l'origine de pollution notoire par le mercure dans les ateliers.

#### 4.3.2. Procédé pyrométallurgique (émissions de vapeurs de fumées et de poussières métalliques dans quatre entreprises)

##### Atelier de tri et de stockage

Les concentrations ambiantes en vapeurs de mercure ne dépassent pas la VME de 0,050 mg/m<sup>3</sup> (19 échantillons prélevés). Cependant, dans l'entreprise PA 6 (où l'on traite aussi des tubes néons), deux mesures sur sept dépassent la TLV américaine. Pour ce qui est des autres polluants minéraux identifiés, contenant Co, Cr, Fe, Mn, Zn, on n'a pas mis en évidence de dépassement des valeurs limites.

##### Atelier de broyage

Dans l'usine PA 6, le broyage des piles et des tubes fluorescents est effectué dans le même atelier. Les dépassements de la TLV américaine du mercure concernent 9 mesures sur 17. La VME française pour ce même élément est dépassée pour 2 mesures d'ambiance. Les mesures individuelles effectuées sur deux salariés, en dehors des protections respiratoires, mettent en évidence des concentrations faibles (0,010 mg/m<sup>3</sup>).

##### Atelier des fours

Dans l'entreprise PAS 4, le four est clos ; les seules étapes à risque sont le chargement et le déchargement effectués par deux salariés équipés de cagoule à aduction d'air. Les concentrations ambiantes mesurées (17 échantillons) sont faibles (comprises entre 0,008 mg/m<sup>3</sup> et 0,012 mg/m<sup>3</sup>) et ne dépassent jamais les valeurs limites admises.

Les mesures individuelles, réalisées pendant les phases à risque à l'extérieur des protections respiratoires, mettent en évidence un dépassement net de la VME française au chargement du four.

Dans l'entreprise PAS 5, la pyrolyse est effectuée au-delà de 1 200 °C dans un four à arc. Dans l'atelier, 12 mesures ont été effectuées à poste fixe ; les concentrations mesurées en Hg, Mn, Zn, Fe sont toutes

inférieures aux valeurs limites. Il en est de même pour les mesures individuelles effectuées sur cinq salariés.

Dans l'entreprise PAS 6, le four procède à la distillation du mercure contenu dans des déchets de tout type (piles, tubes fluorescents,...). Toutes les concentrations mesurées dépassent la TLV américaine et la VME française (19 mesures). Les mesures individuelles effectuées hors des protections respiratoires des salariés affectés à la surveillance et au chargement/déchargement des fours dépassent la TLV américaine. Enfin, dans le four tournant de l'entreprise PAS 7, il n'a pas été mis en évidence de concentrations ambiantes et individuelles dépassant les valeurs limites admises pour les éléments Hg, Co, Cr, Fe, Zn. Le salarié le plus exposé lors du chargement est équipé d'une protection respiratoire ; on notera que la concentration en manganèse mesurée en dehors de cette protection dépasse la TLV américaine (0,521 mg/m<sup>3</sup>).

##### Bilan des mesures effectuées lors du traitement pyrométallurgique des piles alcalines et salines (96 mesures à poste fixe et 14 mesures individuelles)

Sur quatre entreprises ayant donné lieu à des investigations, des dépassements des valeurs limites admises fréquents et importants ont été constatés dans une seule d'entre elles ; tous les ateliers sont concernés, surtout celui des fours. Des modifications importantes des procédés ont déjà été mis en place avec le concours du service prévention de la CRAM.

#### 4.3.3. Fabrication de piles salines sans mercure ajouté

Le plomb et le mercure n'ont pas été décelés dans les échantillons prélevés dans l'entreprise FPS. A l'atelier d'assemblage des éléments, les concentrations ambiantes en Fe, Mn, Zn mesurées sont toutes inférieures aux TLV et VME.

A l'atelier de fabrication des masses, les concentrations en manganèse dépassent toutes la TLV de 0,2 mg/m<sup>3</sup> ; les moyens de protection dont bénéficient les deux salariés affectés à ce poste de travail doivent être améliorés. L'assainissement de l'air à ce poste de travail n'est pas la moindre des

mesures à envisager. Les demi-masques en papier mis à la disposition des salariés sont actuellement insuffisants.

### Bilan des mesures dans cette entreprise de fabrication de piles salines

La qualité de l'air dans l'atelier d'assemblage des éléments est tout à fait acceptable. En revanche, à l'atelier de fabrication des masses, on a mis en évidence des concentrations ambiantes en manganèse trop élevées. Des moyens de prévention technique (captage des poussières, cagoules à air filtré) complétés par des mesurages spécifiques du noir de carbone (qui constitue une part importante de l'aérosol rencontré dans cet atelier), sont à prévoir.

## CONCLUSIONS

Cette enquête a permis de vérifier que le secteur du traitement des batteries au plomb usagées est de loin le plus structuré et le plus efficace, en terme de recyclage du gisement produit annuellement dans notre pays (75 000 tonnes de plomb).

Celui du traitement des batteries Ni-Cd fonctionne de manière moins satisfaisante bien que le gisement à recycler soit plus faible (375 tonnes de cadmium dans 3 300 tonnes de piles) ; le comportement « conservateur » des utilisateurs peut expliquer l'échec des collectes spécifiques.

Enfin, le faible tonnage des piles alcalines et salines au mercure recyclées en 2000-2001 (10 à 15 % du gisement français) indique que cette activité est en phase de démarrage et progresse lentement.

Dans ce contexte, les investigations menées dans les entreprises ayant accepté de collaborer à l'étude INRS ont montré que :

- Un risque potentiel important d'imprégnation au plomb existe dans les phases de broyage et à la fusion des batteries au plomb usagées.

Bien que pratiqués depuis 1988, les contrôles réglementaires n'ont pas contribué à éradiquer ce risque. Des équipements de protection respiratoire présentant un facteur de protection insuffisant sont utilisés comme une panacée et portés

pendant toute la durée des postes de travail dits « exposés ».

- Le risque d'intoxication par le mercure reste potentiel, lors de la mise en œuvre de procédés pyrométallurgiques notamment, qui permettent de traiter simultanément d'autres déchets que les piles usagées.

- Lors du traitement des accumulateurs Ni-Cd, l'épuration de l'air des ateliers est peu efficace et doit être améliorée ; les dépassements des valeurs limites américaines et françaises sont trop fréquents. Le port en permanence de masques à air filtré est une solution qui ne peut être que temporaire. Le piégeage à la source des émissions de fumées et de poussières est une mesure qui devrait rapidement prendre le relais.

## ANNEXES EN PAGES SUIVANTES

> > >

## BIBLIOGRAPHIE

[1] Dossier « Les déchets mercuriels en France », 2<sup>e</sup> partie. *Techniques-Sciences-Méthodes AGHTM*, mars 2000, 3, pp. 15-53.

[2] Dossier « Les déchets mercuriels en France », 1<sup>re</sup> partie. *Techniques-Sciences-Méthodes AGHTM*, juillet 1999, 7-8, pp. 19-48.

[3] Monograph n° 1 - Risk Reduction. Monograph série n° 65, Monograph n° 4 - Lead (1993). Monograph série n° 103, Monograph n° 5 - Mercury (1994). Monograph série n° 104 - Cadmium (1994). Paris, Environment Directorate for Economic Cooperation and Development.

[4] MIQUEL G. - Rapport « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé ». Paris, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, n° 2979 (Assemblée Nationale) ; n° 261 (Sénat).

[5] Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et sécurité du Travail*, 1999, 174, ND 2098, pp. 59-77 (également sur le site web de l'INRS : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)).

[6] Valeurs limites d'exposition professionnelle aux substances dangereuses. Valeurs de l'ACGIH (Etats-Unis) et de la Commission MAK (Allemagne). *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et sécurité du Travail*, 1999, ND 2114, pp. 59-90 (également sur le site web de l'INRS : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)).

[7] Produits chimiques cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction. Classification réglementaire. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et sécurité du Travail*, 2002, 187, ND 2168, pp. 5-59 (également sur le site web de l'INRS : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)).

[8] Guide pratique de ventilation n° 13 - Fabrication des accumulateurs au plomb. Paris, INRS, 1991, ED 746, 24 p.

[9] Norme française NF X 43-257 - Qualité de l'air - Air des lieux de travail - Prélèvement individuel de la fraction inspirable de la pollution particulaire. Paris, AFNOR, août 1988, 12 p.

[10] CD-Rom Métropol - Métrologie des polluants - Recueil des méthodes de prélèvements et d'analyses de l'air pour l'évaluation de l'exposition professionnelle aux agents chimiques. Paris, INRS, éd. 2001.

[11] Le Mercure - Prévention de l'hydrargyrisme. Paris, INRS, 4<sup>e</sup> éd., 1999, ED 546, 39 p.



## ANNEXE I

**AFFECTIONS DUES AU PLOMB ET À SES COMPOSÉS**  
**Tableau n° 1 des maladies professionnelles du Régime général de la Sécurité sociale**  
*- DISEASES DUE TO LEAD AND ITS COMPOUNDS (TABLE OF OCCUPATIONAL DISEASES NO. 1)*

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
<b>A. Manifestations aiguës et subaiguës</b>		
Anémie (hémoglobine sanguine inférieure à 13 g/100 ml chez l'homme et 12 g/100 ml chez la femme).	3 mois	Extraction, traitement, préparation, emploi, manipulation du plomb, de ses minerais, de ses combinaisons et de tout produit en renfermant.
Syndrome douloureux abdominal paroxystique apyrétique avec état subocclusif (coliques de plomb) habituellement accompagné d'une crise hypertensive.	30 jours	Récupération du vieux plomb.
Encéphalopathie aiguë.	30 jours	Grattage, brûlage, découpage au chalumeau de matières recouvertes de peintures plombifères.
Pour toutes les manifestations aiguës et subaiguës, l'exposition au plomb doit être caractérisée par une plombémie supérieure à 40 µg/100 ml de sang et les signes cliniques associés à un taux d'acide delta aminolévulinique urinaire supérieur à 15 mg/g de créatinine ou à un taux de protoporphyrine érythrocytaire sanguine supérieur à 20 µg/g d'hémoglobine et pour l'anémie à un taux de ferritine normal ou élevé.		
<b>B. Manifestations chroniques</b>		
Neuropathies périphériques et/ou syndrome de sclérose latérale amyotrophique ne s'aggravant pas après l'arrêt de l'exposition.	3 ans	
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.	1 an	
Insuffisance rénale chronique.	10 ans	
Pour toutes les manifestations chroniques, l'exposition au plomb doit être caractérisée par une plombémie antérieure supérieure à 80 µg/100 ml ou, à défaut, par des perturbations biologiques spécifiques d'une exposition antérieure au plomb.		
<b>C. Syndrome biologique associant deux anomalies</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• d'une part, atteinte biologique comprenant soit un taux d'acide delta aminolévulinique urinaire supérieur à 15 mg/g de créatinine, soit un taux de protoporphyrine érythrocytaire supérieur à 20 µg/g d'hémoglobine.</li> <li>• d'autre part, plombémie supérieure à 80 µg/100 ml de sang.</li> </ul>	30 jours	
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.		

Date de création : 27 octobre 1919. Date de dernière mise à jour : 7 septembre 1991.

## ANNEXE II

## MALADIES PROFESSIONNELLES CAUSÉES PAR LE MERCURE ET SES COMPOSÉS, MALADIES PROFESSIONNELLES PROVOQUÉES PAR LE CADMIUM ET SES COMPOSÉS

Tableaux n<sup>os</sup> 2 et 61 des maladies professionnelles du Régime général de la Sécurité sociale

**TABLEAU N° 2 - MALADIES PROFESSIONNELLES CAUSÉES PAR LE MERCURE ET SES COMPOSÉS**

- OCCUPATIONAL DISEASES CAUSED BY MERCURY AND ITS COMPOUNDS (TABLE OF OCCUPATIONAL DISEASES No. 2)

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Encéphalopathie aiguë.	10 jours	Extraction, traitement, préparation, emploi, manipulation du mercure, de ses amalgames, de ses combinaisons et de tout produit en renfermant, notamment :
Tremblement intentionnel.	1 an	- Distillation du mercure et récupération du mercure par distillation de résidus industriels ;
Ataxie cérébelleuse.	1 an	- Fabrication et réparation de thermomètres, baromètres, manomètres pompes ou trompes à mercure.
Stomatite.	30 jours	Emploi du mercure ou de ses composés dans la construction électrique, notamment :
Coliques et diarrhées.	15 jours	- Emploi des pompes ou trompes à mercure dans la fabrication des lampes à incandescence, lampes radiophoniques, ampoules radiographiques ;
Néphrite azolémique.	1 an	- Fabrication et réparation de lampes à vapeurs de mercure ;
Lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané.	15 jours	- Emploi du mercure comme conducteur dans l'appareillage électrique ;
		- Préparation du zinc amalgamé pour les piles électriques ;
		- Fabrication et réparation d'accumulateurs électriques au mercure.
		Emploi du mercure et de ses composés dans l'industrie chimique, notamment :
		- Emploi du mercure ou de ses composés comme agents catalytiques ;
		- Électrolyse avec cathode de mercure au chlorure de sodium ou autres sels.
		Fabrication des composés du mercure.
		Préparation, conditionnement et application de spécialités pharmaceutiques ou phytopharmaceutiques contenant du mercure ou des composés du mercure.
		Travail des peaux au moyen de sel de mercure, notamment :
		- Secrétage des peaux par le nitrate acide de mercure, feutrage des poils secrétés, naturalisation d'animaux au moyen de sels de mercure.
		Dorure, argenture étamage, bronzage, damasquinage à l'aide de mercure.
		Fabrication et emploi d'amorces au fulminate de mercure.
		Autres applications et traitements par le mercure.

Date de création : 27 octobre 1919. Date de dernière mise à jour : 13 février 2003.

**TABLEAU N° 61 - MALADIES PROFESSIONNELLES PROVOQUÉES PAR LE CADMIUM ET SES COMPOSÉS**

- OCCUPATIONAL DISEASES CAUSED BY CADMIUM AND ITS COMPOUNDS (TABLE OF OCCUPATIONAL DISEASES No. 61)

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 :
Troubles gastro-intestinaux aigus, avec nausées, vomissements ou diarrhées.	3 jours	- Préparation du cadmium par «voie sèche» ou électrometallurgie du zinc ;
Néphropathie avec protéinurie.	2 ans	- Découpage au chalumeau ou soudure de pièces cadmiées ;
Ostéomalacie avec ou sans fractures spontanées, accompagnée ou non de manifestations douloureuses, radiologiquement confirmée.	12 ans	- Soudure avec alliage de cadmium ;
		- Fabrication d'accumulateurs au nickel-cadmium ;
		- Fabrication de pigments cadmifères, pour peintures, émaux, matières plastiques.

Date de création : 2 mars 1973.