

Efficacité des vêtements de protection contre les produits chimiques liquides vis-à-vis de la perméation

Société de médecine du travail PACA-Corse
15 mars 2011

Amandine Paillat

Contexte et présentation de la saisine

- Contexte :
 - Alerte lancée par 2 chercheurs de l'université de Bordeaux relative à l'inefficacité de la protection apportée par les combinaisons portées par les salariés lors de traitements phytosanitaires.
 - 1 hypothèse parmi d'autres : efficacité du vêtement de protection insuffisante
- Saisine de la DGT (octobre 2007) :
 - Réaliser un constat objectif de l'efficacité de la protection chimique des combinaisons de type 3 et de type 4 (étanches aux liquides ou pulvérisation) au travers d'essais de laboratoire
 - 1ère campagne d'essai : conformité par rapport aux performances revendiquées dans la notice d'instructions (uniquement perméation)
 - 2ème campagne d'essais : étude avec des produits chimiques utilisés dans différents secteurs professionnels

Introduction aux vêtements de protection contre les produits chimiques

- Directive européenne 89/686/CEE :
 - Obligations requises pour la mise sur le marché et la libre circulation des EPI
 - Exigences essentielles de santé et de sécurité
- Normes harmonisées :
 - Présomption de conformité aux exigences essentielles de santé et de sécurité de la directive
- 6 types de vêtements de protection contre les produits chimiques

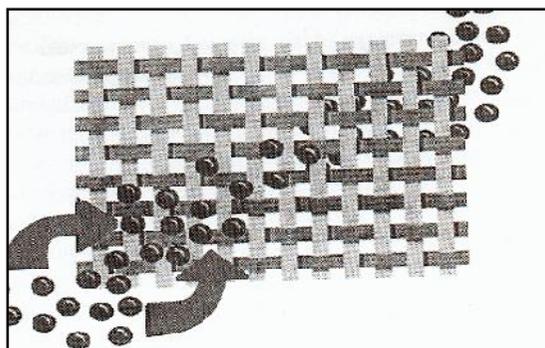
Type 1	Vêtements étanches aux gaz	NF EN 943-1
Type 2	Vêtements non étanches aux gaz	
Type 3	Protection contre les substances chimiques liquides sous forme de jet	NF EN 14605
Type 4	Protection contre les substances chimiques liquides sous forme de pulvérisations	
Type 5	Protection contre les particules solides en suspension dans l'air	NF EN ISO 13982-1
Type 6	Protection limitée dans le temps contre les éclaboussures de produits chimiques liquides	NF EN 13034

Performances des vêtements de protection de type 3 et de type 4

- Norme harmonisée EN 14605 définit différentes exigences en matière de résistance pour vêtements de type 3 et de type 4 (usage limité ou réutilisables) :
 - Abrasion
 - Fissuration par flexion
 - Déchirement trapézoïdal
 - Pénétration
 - Perméation
 - Etc...
- Perméation : seul critère spécifique caractéristique de la résistance chimique
- ! Perméation \neq Pénétration

Perméation

- Définition :
 - Processus par lequel un produit chimique traverse le matériau d'un vêtement de protection à une échelle moléculaire.
- Implique 3 étapes :
 - Sorption des molécules par la surface de contact d'un matériau
 - Diffusion des molécules adsorbées dans le matériau
 - Désorption des molécules par la surface intérieure
- Spécifique du produit chimique

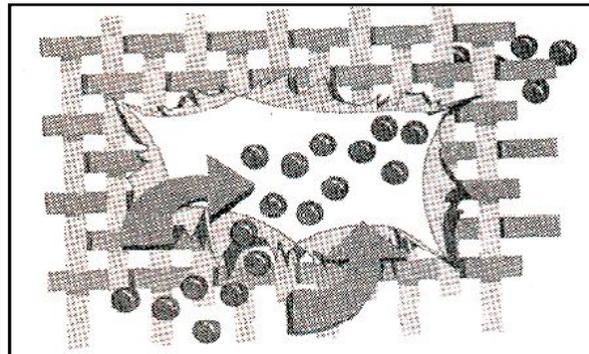


phénomène de perméation

(source INRS)

Pénétration

- Définition :
 - Processus par lequel un produit chimique traverse le matériau d'un vêtement de protection à travers ses pores et imperfections.
- Non spécifique du produit chimique
 - Principe de mesure (Type 3 et Type 4) :
 - Mesure sur vêtement en entier
 - Application d'un jet (type 3) ou d'un brouillard (type 4) aqueux avec un traceur fluorescent
 - Mesure de la quantité de traceur ayant traversé le vêtement de protection

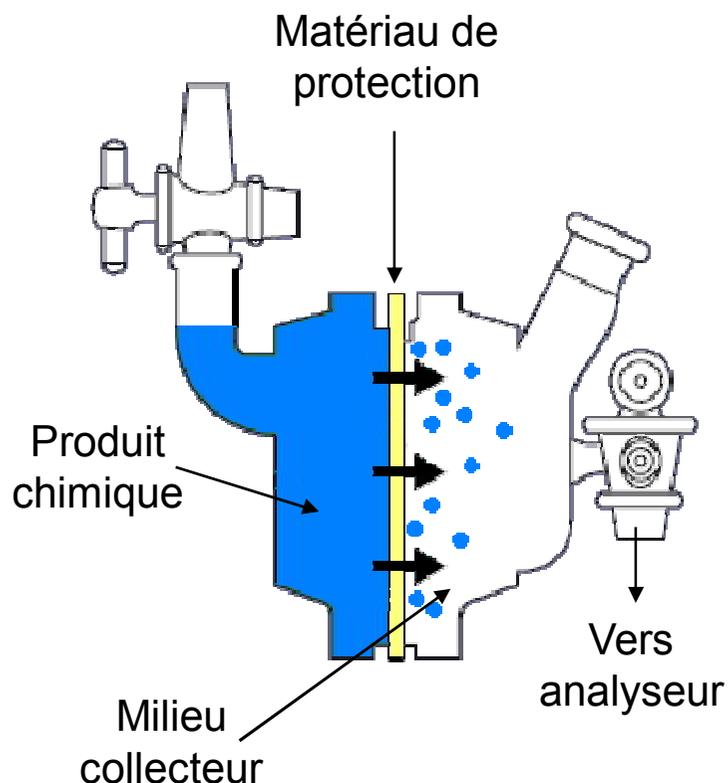


phénomène de pénétration

(source INRS)

Mesure de la résistance à la perméation ^(1/6)

- Principe :



- Paramètres mesurés :

- Temps de détection du passage : temps de passage des molécules au travers du vêtement de protection
- Flux de perméation : Quantité de substance traversant la membrane par unité de temps et de surface

- Objectif :

- Détermination du temps de passage du flux de perméation normalisé ($1,0 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)

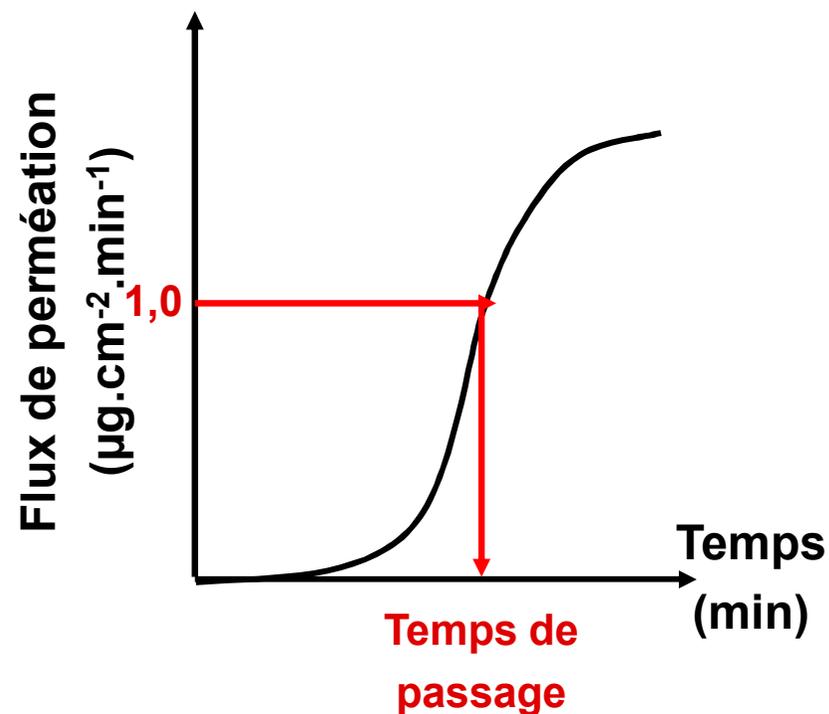
- Normes d'essai harmonisées :

- NF EN 374-3
- NF EN ISO 6529

Mesure de la résistance à la perméation (2/6)

- Classes de résistance à la perméation (NF EN 14325 : 2004)

Classe	Temps de passage (min)
6	> 480
5	> 240
4	> 120
3	> 60
2	> 30
1	> 10



- Essais effectués sur matériau et sur coutures, jonctions et assemblage
- Pour mise sur le marché : classe 1 exigée au minimum, pour au moins une substance chimique

Mesure de la résistance à la perméation ^(3/6)

- Classes de résistance à la perméation (NF EN 14325 : 2004)

- Temps de passage (classe de perméation) \neq durée de protection, qui dépend :

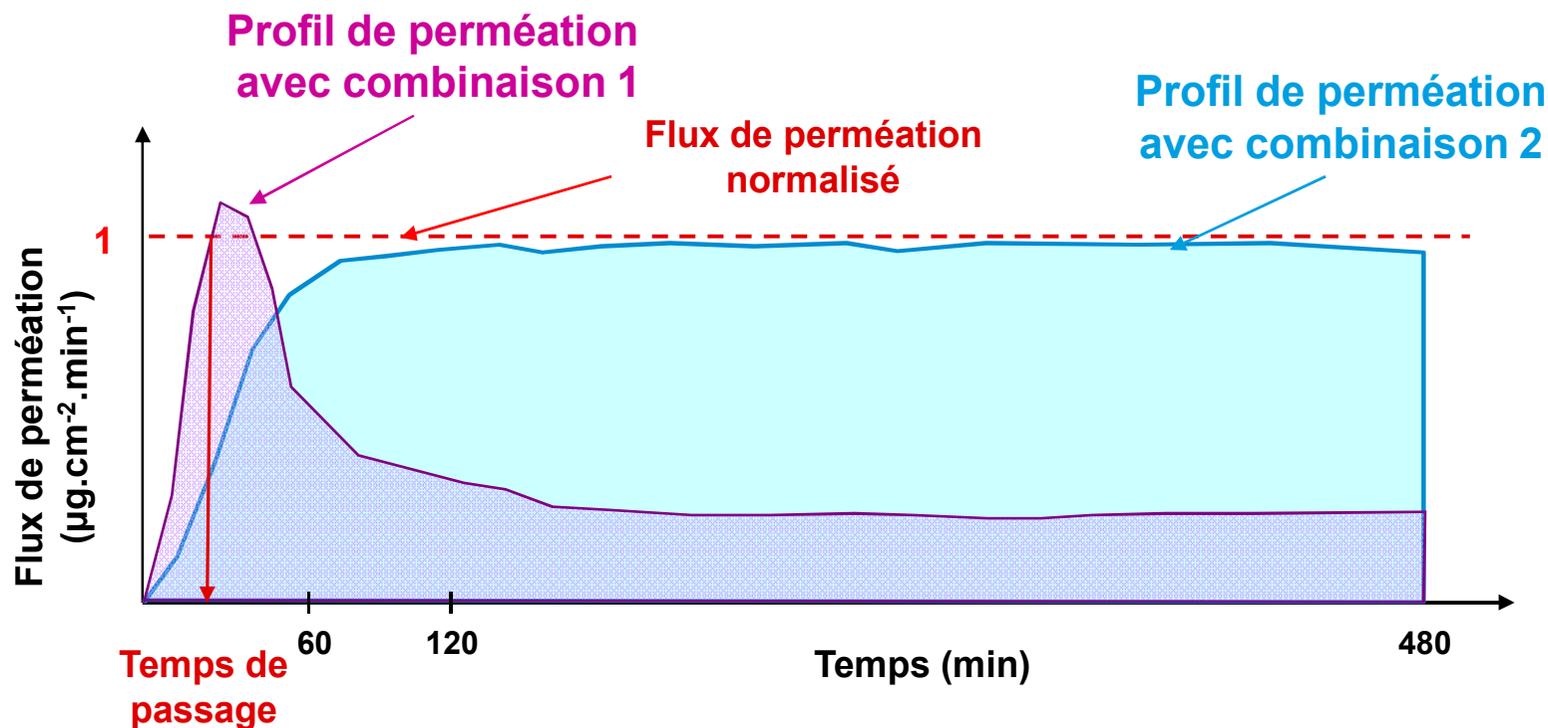
- Matériau
- Epaisseur de celui-ci
- concentration du produit chimique
- Température
- Contraintes mécaniques
- Humidité
- Etc....



⇒ Ces données servent à classer et à comparer les matériaux

- Une molécule peut avoir un temps de passage court mais une quantité de produit passant la barrière faible, et inversement

Mesure de la résistance à la perméation (4/6)



- Combinaison 1 :
 - Temps de passage < 30min
 - Classe de perméation = 1
- Combinaison 2 :
 - Temps de passage > 480 min
 - Classe de perméation = 6

$$\underline{m_{1,8h}} < \underline{m_{2,8h}}^{(*)}$$

temps de passage : indication insuffisante de la protection offerte

(*) $m_{n,8h}$: masse totale de substance chimique ayant traversé le matériau de la combinaison n au bout de 8h

Mesure de la résistance à la perméation ^(5/6)

- Différences entre les 2 normes d'essai harmonisées : NF EN 374-3 et NF EN ISO 6529
 - Mise en œuvre :

	NF EN ISO 6529	NF EN 374-3
Diamètre cellule	25 ou 51 mm	51
Construction cellule	Variantes possibles	Pas de variante
Température d'essai	20 – 27 ° C	23° C
Eprouvette	Mesure de la masse surfacique	-
Prise en compte des résultats	moyenne	Minimum
Produits chimiques à tester	Liste indicative en annexe	-

Mesure de la résistance à la perméation (6/6)

- Différences entre les 2 normes d'essai : NF EN 374-3 et NF EN ISO 6529 :
 - Informations à reporter dans le rapport d'essai :

NF EN ISO 6529	NF EN 374-3
<ul style="list-style-type: none">▪ Flux ou masse minimum détectable pour essai en circuit ouvert ou fermé▪ Temps de détection du passage et moyenne▪ Temps de détection du passage normalisé et moyenne▪ Si régime stable : flux de perméation en régime stable et moyenne▪ Flux maximal de perméation et moyen▪ Perméation cumulée à quatre instants régulièrement échelonnés pendant la durée de l'essai et la moyenne des 3 essais correspondant à chaque série d'essai▪ Courbe de concentration chimique d'essai, du flux de perméation ou de la perméation cumulée en fonction du temps	<ul style="list-style-type: none">▪ Temps de passage normalisé▪ Durée de l'essai si le flux normalisé n'est pas atteint

1^{ère} campagne d'essais

(contrôle de conformité aux performances revendiquées) (1/4)

- 10 modèles de combinaisons à usage limité étudiés
 - 5 modèles de type 4
 - 5 modèles de type 3
 - Achetés dans le réseau de distribution
 - Diversité des matériaux
 - 6 fabricants
- Produits testés :
 - mentionnés dans la notice d'instructions (1 à 9 par modèle)
- Essais :
 - réalisés par organisme notifié
 - selon la norme harmonisée EN 374-3
 - Sur matériaux et sur coutures

1^{ère} campagne d'essais

(contrôle de conformité aux performances revendiquées) (2/4)

- Résultats des essais de perméation

Combinaisons		Essais sur matériaux		Essais sur coutures, jonctions et assemblages		Conformité
modèle	type	Nb. de produits testés	Résultats des essais	Nb. de produits testés	Résultats des essais	
A	3	2	OK	2	OK	C
B		9	2D	4	1D	NC
C		6	1D	4	OK	NC
D		5	OK	2	OK	C
E		4	OK	3	3PI	NC
F	4	2	OK	2	1PI	NC
G		3	1D	0	NA	NC
H		1	PI	0	NA	NC
I		1	PI	0	NA	NC
J		1	PI	0	NA	NC

D = déclassement, PI = passage immédiat, NA = non applicable

1^{ère} campagne d'essais

(contrôle de conformité aux performances revendiquées) (3/4)

- Observations par rapport à la notice d'instructions
 - Notice absente pour un modèle de combinaison
 - Données de perméation manquantes
 - Informations non cohérentes
 - entre notice et documentation disponible (internet, brochure, etc..)
 - sur une même notice : différences observées entre notice française et notice anglaise, notamment sur résultats de test de perméation
 - Manque de lisibilité :
 - une seule notice pour plusieurs modèles
 - résultats de tests mentionnés uniquement avec une référence normative (absence du terme perméation par exemple)

1^{ère} campagne d'essais

(contrôle de conformité aux performances revendiquées) (4/4)

- Bilan :
 - 2 modèles sur 10 conformes : type 3
 - Non-conformités plus ou moins importantes
 - perméation immédiate :
 - sur matériau : 3 modèles
 - sur coutures : 2 modèles
 - déclassements pour au moins une substance parmi celles testées :
 - Sur matériau : 3 modèles
 - Sur coutures : 1 modèle

2^{ème} campagne d'essais (1/3)

- 5 combinaisons retenues, suite à la 1^{ère} campagne :
 - Type 3 : 4 modèles
 - Type 4 : 1 modèle

- Substances chimiques testées :

- Phytosanitaires :
 - 1 herbicide
 - 1 insecticide
 - 1 fongicide
- 2 solvants
- 1 biocide
- 1 peinture aqueuse
- 1 huile minérale
- 1 solvant pétrolier

Critères de choix :

- Secteur d'utilisation des combinaisons
- Auditions
 - fédérations de professionnels
 - fabricants
 - CARSAT
- Secteurs d'activités très spécifiques non retenus (dépollution des plages par exemple)

- Essais :

- réalisés par organisme notifié
- selon la norme harmonisée EN 374-3
- sur matériaux

2^{ème} campagne d'essais (2/3)

- Produits testés et résultats (classes de perméation) :

produit testé / substance analysée	Modèles de combinaisons				
	A	C	D	E	G
	Type 3				Type 4
Acétone	0	6	0	0	0
Formaldéhyde	6	6	6	6	0
Diéthylamine	0	6	0	0	0
White spirit	0	6	0	0	0
Herbicide / Bentazone	6	6	6	-	0 à 1
Fongicide / Chlorothalonil	6	6	6	-	6
Insecticide / Cyperméthrine	6	6	6	-	0 à 1
Huile minérale / indice d'hydrocarbures	6	6	-	-	6
Peinture aqueuse/ Dibutylphtalate	6	6	-	-	6

2^{ème} campagne d'essais (3/3)

- Bilan
 - Type 3 globalement plus résistante que type 4
 - Résistance à la perméation pour une substance donnée ne peut pas être généralisée à un type de combinaison (type 3 ou type 4)

Recommandations (1/3)

- **Contrôle de conformité de l'ensemble des vêtements de protection**
 - ↳ Suite aux résultats de la 1^{ère} campagne :
 - surveillance du marché par la DGT
 - 2 arrêtés ministériels d'interdiction de mise sur le marché (Arrêtés du 18 novembre 2009 parus au JO du 26 novembre 2009)
 - **Choix d'un vêtement de protection :**
 - Généralisation de la résistance à la perméation pour une substance donnée à un type de combinaison impossible
 - Efficacité de protection dans conditions réelles d'utilisation influencée par de nombreux facteurs
 - Classe de perméation insuffisante pour estimer la protection réellement offerte : masse qui est passée au cours du temps non prise en compte pour caractériser le vêtement
- ⇒ **Evaluation des risques indispensable, au cas par cas, pour garantir un niveau de protection efficace**

Recommandations (2/3)

- Minimiser les difficultés pour l'utilisateur
 - Notice d'instructions du vêtement de protection :
 - *pas d'information sur la perméation des produits utilisés*
 - *Temps de passage assimilé à une durée de protection*
 - Fiches de données de sécurité du produit chimique : doit préciser les caractéristiques des EPI à porter
 - *mentionne de « porter un vêtement (ou autre EPI) adapté »*
- ⇒ Réflexion doit être encouragée : Références explicites aux couples « usage / produit chimique » pour lesquels le vêtement de protection est recommandé ou non
- ⇒ Formation pour appréhender ces notions complexes

Recommandations (3/3)

- Méthode d'essai de résistance à la perméation :
 - Harmonisation nécessaire pour n'avoir qu'1 seule méthode :
 - EN 374-3 et NF EN ISO 6529 :
 - Conditions d'essai différentes
 - Prise en compte des résultats différente (moyenne et minimum)
 - Paramètres à faire figurer dans le rapport d'essai différents (uniquement temps de passage vs courbes de flux en fonction du temps, etc...)
 - Prise en compte de la masse qui passe en fonction du temps
 - Conditions d'essai
 - pour les vêtements réutilisables ?
 - pour se rapprocher le plus des conditions réelles ?

⇒ Révision des normes d'exigences et d'essais harmonisées

Merci de votre attention

Contact : amandine.paillat@anses.fr

(Rapport complet disponible sur le site : www.anses.fr, (La santé au travail > Les agents > Equipements de protection individuelle (EPI))