

CHROME ET SES COMPOSES

Dernière mise à jour : 23/03/2015

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR

EXPERT AYANT PARTICIPÉ À LA RÉDACTION

A. GOUZY : AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR

Veuillez citer ce document de la manière suivante :

INERIS, 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Chrome et ses composés, DRC-14-136881-07003A, 104 p. (<http://www.ineris.fr/rsde/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>).

CHROME ET SES COMPOSES

RESUME

Le chrome est un métal de transition de numéro CAS 7440-47-3. Le chrome est un métal ubiquitaire, très répandu dans la croûte terrestre. Les sources de chrome sont à la fois naturelles et anthropiques. La majorité du chrome naturel provient des minerais.

Le chrome est utilisé dans diverses applications industrielles dont la production d'aciers inoxydables et résistants aux hautes températures ainsi que de produits réfractaires; il sert aussi à la fabrication de pigments, au traitement des surfaces, au tannage du cuir et à la préservation du bois. En France, les rejets d'un certain nombre de composés du chrome sont contrôlés réglementairement comme ceux des composés hexavalents.

Les émissions industrielles de chrome dans l'environnement se font de manière prépondérante vers le milieu aquatique (environ 94 % des émissions totales en France en 2012).

Le chrome existe sous deux formes : trivalent ou CrIII et hexavalent ou CrVI.

Pour le secteur du traitement de surface, une première alternative est le chrome électrolytique III : s'il ne peut pas remplacer le chrome VI pour toutes les applications, il devrait pouvoir couvrir à terme, dans quelques années, une partie des besoins en traitement de surface. Cette technique, lorsqu'elle fonctionne, est attractive pour les entreprises, car elle permet des économies (faible consommation d'énergie, économie en termes de traitement des rejets et mesures de protection du personnel). En dehors du chrome III, des combinaisons entre nickel, tungstène, bore, cobalt, ont permis de trouver des solutions pour des applications, en recherchant les bons dépôts au cas par cas.

Pour les applications pour lesquelles les performances du chrome III sont insuffisantes, deux technologies (PVD et HVOF) sont souvent déjà appliquées industriellement. Leur diffusion est en expansion, même si elles représentent des investissements importants, pour le moment réservés à des pièces à forte valeur ajoutée (Aviation), d'importance stratégique pour une entreprise, et encore difficiles d'accès pour les PME.

Pour le secteur du tannage, le tannage sans chrome devrait se développer dans les années à venir. Cependant, dans la production de nombreux types de cuir, le chrome est encore irremplaçable aujourd'hui.

Pour le secteur des pigments, il existe des alternatives possibles à l'usage des pigments contenant du chrome, cependant la substitution dans certains domaines peut poser des problèmes au niveau des substituts ou des agents ajoutés pour obtenir des caractéristiques comparables à celles des pigments au chrome.

CHROME ET SES COMPOSES

ABSTRACT

Chromium is a metal, its CAS number is 7440-47-3. Chromium is a ubiquitous metal, very common in the Earth's crust. Chromium sources are both natural and anthropogenic. Most of natural chromium comes from ores.

Chromium is used in different industrial applications, such as stainless steel and high temperature resistant steel, refractory products; it is used in pigments fabrication, in surface treatment, in leather tanning and wood preservation. In France, emissions of some chromium compounds, such as hexavalent chromium are regulated.

Chromium industrial emissions to environment are mainly to aquatic milieu (about 94 % of the total emission in France in 2012).

Chromium exists in two forms: trivalent or CrIII and hexavalent or CrVI.

For the surface treatment sector, a first alternative is chromium III: if all chromium VI can't be substituted, chromium III can replace in few years some parts of the need in surface treatment. This technique, when is possible, is attractive for companies, because of savings (low energy consumption, savings in terms of waste treatment and protection measures of staff). Apart chromium III, combinations of nickel, tungsten, boron, cobalt, helped find solutions for applications, seeking the good deposits in individual cases.

For applications where chromium III performances are inadequate, two technologies (PVD and HVOF) are often already used industrially. Their distribution is expanding, even though they represent major investments for the time reserved for high value items (Aviation), of strategic importance for a company and are still difficult to access for SMEs.

For the tanning sector, the chromium-free tanning should develop in the coming years. However chromium can't be substituted today in the production of many types of leather.

For the pigment industry, there are alternatives to the use of pigments containing chromium, however substitution in certain sectors can cause problems at substitutes or agents added to obtain characteristics similar to those of chromium pigments.

CHROME ET SES COMPOSES

SOMMAIRE

RESUME	2
ABSTRACT	3
1 GENERALITES	6
1.1 DEFINITION ET CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES	6
1.2 RÉGLEMENTATIONS	10
1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE	19
1.4 AUTRES TEXTES.....	20
1.5 CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE.....	21
1.6 SOURCE NATURELLES DE CHROME	26
1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES DE CHROME	26
2 PRODUCTION ET UTILISATIONS	27
2.1 PRODUCTION ET VENTE	27
2.2 SECTEURS D'UTILISATION	34
3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT.....	47
3.1 EMISSIONS INDUSTRIELLES TOTALES	47
3.2 EMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES	50
3.3 EMISSIONS VERS LES EAUX	54
3.4 EMISSIONS VERS LES SOLS	56
3.5 POLLUTIONS HISTORIQUES ET ACCIDENTELLES	59
4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	60
4.1 COMPORTEMENT DU CHROME DANS L'ENVIRONNEMENT.....	60
4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	64
5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS	73
5.1 REDUCTION DES EMISSIONS	73
5.2 TRAITEMENT DE SOLS CONTAMINES.....	82
5.3 ALTERNATIVES AUX USAGES DU CHROME	82
6 CONCLUSION	97

CHROME ET SES COMPOSES

LISTE DES ABREVIATIONS.....	98
7 REFERENCES.....	100
7.1 SITES INTERNET CONSULTÉS.....	100
7.2 BIBLIOGRAPHIE.....	100

CHROME ET SES COMPOSES

1 GENERALITES

1.1 DEFINITION ET CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES

Le chrome est un métal de transition¹.

1.1.1 PRÉSENTATION DE LA SUBSTANCE

Le Tableau 1 synthétise l'identification et la caractérisation du chrome et de ses principaux composés. Le Tableau 2 regroupe des composés supplémentaires du chrome répertoriés par l'Agence Européenne des Produits Chimiques (ECHA). Le chrome comporte de très nombreux composés, seuls ceux compris dans le Tableau 1 sont étudiés en détail dans cette fiche.

¹ Les métaux de transition sont définis comme les éléments (au sens de la classification périodique des éléments) qui ont une sous-couche électronique « d » incomplète ou qui peuvent donner un cation ayant une sous-couche « d » incomplète.

CHROME ET SES COMPOSES

Tableau 1. Chrome et ses principaux composés, d'après ECHA, INRS.

Nom et formule	Numéro CAS	Numéro EC	SANDRE	Synonymes
chrome Cr	7440-47-3	231-157-5	1389	
oxyde chromique Cr ₂ O ₃	1308-38-9	215-160-9	n.d	chromium (III) oxide, anhydride chromique
sulfate chromique Cr ₂ (SO ₄) ₃	10101-53-8	233-253-2	n.d	(tris(sulfate) de dichrome)
trioxyde de chrome CrO ₃	1333-82-0	215-607-8	n.d	Trioxochromium
chromate de sodium Na ₂ CrO ₄	7775-11-3	231-889-5	n.d	disodium dioxido(dioxo)chromium
chromate de potassium K ₂ CrO ₄	7789-00-6	232-140-5	n.d	potassium chromate
chromate de strontium SrCrO ₄	7789-06-2	232-142-6	n.d	Strontium chromate
chromate de baruym BaCrO ₄	10294-40-3		n.d	Barium chromate oxide
dichromate de sodium Na ₂ Cr ₂ O ₇	10588-01-9	234-190-3	n.d	sodium dichromate
dichromate de potassium K ₂ Cr ₂ O ₇	7778-50-9	231-906-6	n.d	potassium dichromate (VI)
dichromate d'ammonium (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	7789-09-5	232-143-1	n.d	Diammonium dichromate
dichromate de cuivre CuCr ₂ O ₇	13675-47-3	237-161-3	n.d	
chromate de zinc ZnCrO ₄	13530-65-9	236-878-9	n.d	
sulfochromate de plomb PbCrO ₄ PbSO ₄	1344-37-2	215-693-7	n.d	C.I. Pigment Yellow 34 ; lead sulfochromate yellow
rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb PbCrO ₄ PbSO ₄ PbMoO ₄	12656-85-8	235-759-9	n.d	C.I. Pigment Red 104 ; lead chromate molybdate sulfate red
chromate de plomb PbCrO ₄	7758-97-6	231-846-0	n.d	
acide chromique H ₂ CrO ₄	7738-94-5	231-801-5	n.d	
acide dichromique H ₂ Cr ₂ O ₇	13530-68-2	236-881-5	n.d	
trichromate de dichrome Cr ₅ O ₁₂	24613-89-6	246-356-2	n.d	chromium (3+) dioxido (dioxo) chromium

CHROME ET SES COMPOSES

Nom et formule	Numéro CAS	Numéro EC	SANDRE	Synonymes
hydroxyoctaoxidizincaté dichromate de potassium $\text{Cr}_2\text{HO}_9\text{Zn}_2\text{K}$	11103-86-9	234-329-8	n.d	
chromate octahydroxyde de pentazinc $\text{CrH}_8\text{O}_{12}\text{Zn}_5$	49663-84-5	256-418-0	n.d	
chromate de tert-butyle $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cr}$	1189-85-1	-	n.d	
chromate de calcium CaCrO_4	13756-19-0	237-366-8	n.d	
chromate de nickel NiCrO_4	14721-18-7	238-766-5	n.d	
bioxychlorure de chrome Cl_2CrO_2	14977-61-8	239-056-8	n.d	chromyl dichloride

n.d. : données non disponibles à la date de rédaction de cette fiche

CHROME ET SES COMPOSES

Tableau 2. Identification des autres composés du chrome répertoriés par l'ECHA.

Nom	Numéro EC	Numéro CAS
slags, ferrochromium-manufg.	273-727-6	69012-27-7
chromium iron oxide	235-790-8	12737-27-8
chrome antimony titanium buff rutile	269-052-1	68186-90-3
reaction mass of chromium hydroxide sulphate and sodium sulphate	914-129-3	39380-78-4
trisodium bis[3-hydroxy-4-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo]-7-nitronaphthalene-1-sulphonato(3-)]chromate(3-)	260-906-9	57693-14-8
zinc iron chromite brown spinel	269-050-0	68486-88-9
iron cobalt chromite black spinel	269-060-5	68186-97-0
chrome tin pink sphene	269-073-6	68187-12-2
hematite, chromium green black	272-713-7	68909-79-5
nickel iron chromite black spinel	275-738-1	71631-15-7
copper chromite black spinel	269-053-7	68186-91-4
trichromium dicarbide	234-576-1	12012-35-0
chromium trinitrate	236-921-1	13548-38-4
chrome tungsten titanium buff rutile	269-054-2	68186-92-5
cobalt chromite blue green spinel	269-072-0	68187-11-1
spinel, chromium iron magnesium brown	271-411-2	68555-06-6
trisodium bis[2-[[2,4-dihydroxy-3-[(2-methyl-4-sulphophenyl)azo]phenyl]azo]benzoato(3-)]chromate(3-)	278-145-6	75234-41-2
saponification and oxidation product of carnauba wax with acidic sodium dichromate solution	700-660-6	-
saponification and oxidation product of carnauba wax with acidic sodium dichromate solution esterified with ethylene glycol	700-720-1	-
saponification and oxidation product of carnauba wax with acidic sodium dichromate solution esterified with 1-methyl-1,3-propanediol and subsequent saponification with calcium dihydroxide	700-725-9	-
reaction mass of heptachromium tricarbide and trichromium dicarbide	915-035-5	-
reaction mass of Willemite, white and zinc iron chromite brown spinel	396-897-9	1373399-58-6

CHROME ET SES COMPOSES

1.1.2 TOXICITÉ

Des informations sur la toxicité des composés du chrome sont notamment disponibles sur le site « Portail des substances chimiques » de l'INERIS² ainsi qu'à travers la fiche toxicologique de l'INERIS (INERIS, 2005) dédiée à cet élément.

1.2 RÉGLEMENTATIONS

La réglementation présentée ici ne se veut pas exhaustive.

1.2.1 TEXTES GÉNÉRAUX

REACH

Le règlement³ REACH oblige les producteurs et les importateurs de substances en quantité supérieure à une tonne à soumettre une demande d'enregistrement.

Plusieurs composés du chrome sont soumis à autorisation au titre de l'annexe XIV du règlement REACH. Ces substances seront interdites sauf autorisation à utilisation et mise sur le marché à partir :

- du 21 mai 2015 pour le chromate de plomb (CAS 7758-97-6), le jaune de sulfochromate de plomb (CAS 1344-37-2), le rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb (CAS 12656-85-8),
- du 21 septembre 2017 pour le trioxyde de chrome (CAS 1333-82-0), l'acide chromique (CAS 7738-94-5), l'acide dichromique (CAS 13530-68-2), le dichromate de sodium (CAS 7789-12-0), le dichromate de potassium (CAS 7778-50-9), le dichromate d'ammonium (CAS 7789-09-5), le chromate de potassium (CAS 7789-00-6), le chromate de sodium (CAS 7775-11-3),
- du 22 janvier 2019 le trichromate de dichrome (CAS 24613-89-6), le chromate de strontium (CAS 7789-06-2), l'hydroxyoctaoxodizincaté dichromate de potassium (CAS 11103-86-9), le chromate octahydroxyde de pentazinc (CAS 49663-84-5).

² Le site « Portail des substances chimiques » de l'INERIS est accessible sur : <http://www.ineris.fr/substances/fr/>.

³ Règlement 1907/2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques.

CHROME ET SES COMPOSES

Pour les composés du chrome VI, l'Annexe XVII du règlement REACH stipule que le ciment et les mélanges contenant du ciment ne peuvent être mis sur le marché, ni utilisés, s'ils contiennent, lorsqu'ils sont hydratés, plus de 2 mg/kg (0,0002 %) de chrome VI soluble du poids sec total du ciment.

Directive Cadre sur l'Eau

Le chrome et ses composés ne sont pas des substances prioritaires dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau.

NQE

L'arrêté du 25 janvier 2010 modifié par l'arrêté du 28 juillet 2011 fixe, pour le chrome dissous, une NQE⁴ moyenne annuelle de 3,4 µg/L. Il est précisé dans cet arrêté que cette NQE a un caractère provisoire car elle ne correspond pas pleinement à la définition d'une NQE. Cette valeur n'est protectrice que pour les organismes de la colonne d'eau et ne prend pas en compte l'intoxication secondaire.

1.2.2 SEUILS DE REJETS ANNUELS POUR LES INSTALLATIONS INDUSTRIELLES

L'arrêté du 2 février 1998⁵ indique les valeurs limites d'émissions suivantes :

Pollution de l'air

Si le flux horaire total d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, nickel, vanadium, zinc et de leurs composés dépasse 25 g/h, la valeur limite de concentration est de 5 mg/m³ (exprimée en Sb + Cr + Co + Cu + Sn + Mn + Ni + V + Zn).

⁴ NQE : norme de qualité environnementale.

⁵ La version consolidée de cet arrêté (c.à.d. la version actualisée de ce texte qui intègre les éventuelles dispositions qui le modifie) au 02/03/2015 a été consultée.

CHROME ET SES COMPOSES

Pollution des eaux superficielles

Si le rejet de chrome hexavalent et ses composés dépasse 1 g/j, la valeur limite de concentration est de 0,1 mg/L(en Cr).

Si le rejet de chrome et ses composés dépasse 5 g/j, la valeur limite de concentration est de 0,5 mg/L(en Cr).

Dans le cas de la fabrication ou de la transformation de chrome, la valeur limite de concentration est 1,5 mg/L.

Lors de la fabrication du dioxyde de titane, la valeur limite de flux spécifique des effluents rejetés de chrome est de 1 kg/tonne de dioxyde de titane produite. Pour les activités de tanneries et de mégisseries, la valeur limite de concentration pour le chrome est de 1,5 mg/L.

Epandage des boues

L'annexe I de l'arrêté précise les seuils à respecter en éléments-traces pour l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées. Ces seuils sont présentés dans le Tableau 3 .

En outre, le Tableau 3 précise les valeurs limites en éléments-traces dans les sols et le flux maximum en éléments-traces apporté par les déchets ou effluents pour les pâturages ou sols de pH inférieurs à 6.

CHROME ET SES COMPOSES

Tableau 3. Seuils de l'élément chrome applicables aux épandages de boues issues du traitement des eaux usées sur les sols agricoles.

Composés	Valeur limite (mg/kg MS)	Flux maximum cumulé, apporté par les boues en 10 ans (mg/m ²)
<u>Teneurs limites en éléments-traces dans les boues</u>		
chrome	1 000	1,5
chrome + cuivre + nickel + zinc	4 000	6
<u>Valeurs limites de concentration en éléments-traces dans les sols</u>		
chrome	150	
<u>Flux cumulé maximum en éléments-traces métalliques apporté par les déchets ou effluents pour les pâturages ou les sols de pH inférieurs à 6 :</u>		
chrome		1,2
chrome + cuivre + nickel + zinc		4
Sans objet		

L'arrêté du 31 janvier 2008 concerne le registre et la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets. L'exploitant de l'installation doit déclarer ces rejets dès lors que les seuils d'émissions décrits dans l'annexe II de cet arrêté sont dépassés. Les seuils de rejets du chrome (7440-47-3) et composés (exprimés en tant que Cr) sont :

- dans l'air : 100 kg/an (à l'exception des installations d'incinération de déchets non dangereux et des installations d'incinération de déchets dangereux, pour lesquelles ce seuil est fixé à 0 kg/an) ;
- dans l'eau : 50 kg/an ou 200 g/jour ;
- dans le sol : 50 kg/an.

1.2.3 REGLEMENTATION AYANT TRAIT AUX DÉCHETS

Le règlement (CE) n° 1013/2006 du Parlement européen et du Conseil du 14 juin 2006 concerne les transferts de déchets. Les déchets contenant du chrome hexavalent sont classés dans les rubriques suivantes :

- A1040 : métaux carbonyles et composés du chrome hexavalent ;
- A3090 : déchets de sciure, cendre, boue et farine de cuir ;

CHROME ET SES COMPOSES

- A3100 : rognures et autres déchets de cuirs ou de cuir reconstitué, non utilisables pour la fabrication d'ouvrages en cuir ;
- A3110 : déchets de pelleterie.

Les déchets contenant du chrome non hexavalent sont classés dans les rubriques suivantes :

- B1010 : déchets de métaux et de leurs alliages sous forme métallique, non susceptible de dispersion : débris de chrome ;
- B1120 : métaux de transition, excepté déchets de catalyseurs.

1.2.4 AUTRES REGLEMENTATIONS

1.2.4.1 COSMÉTIQUES

Le **règlement (CE) n° 1223/2009** du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 interdit la présence des sels de chrome, acide chromique et ses sels dans les produits cosmétiques. Une exception est faite pour les trioxydes de dichrome de couleur verte CI 77288 et CI 77289 à la condition qu'ils ne contiennent pas d'ions chromates.

1.2.4.2 JOUETS

La **directive 2009/48/CE** du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2009 relative à la sécurité des jouets définit les limites de migration du chrome dans les jouets ou composants de jouets, qui sont reportées dans le Tableau 4 ci-après.

Tableau 4. Limites de migration du chrome III et VI pour différents types de jouets.

Élément	mg/kg de matière de jouet sèche, friable, poudreuse ou souple	mg/kg de matière de jouet liquide ou collante	mg/kg de matière grattée du jouet
Chrome (III)	37,5	9,4	460
Chrome (VI)	0,02	0,005	0,2

CHROME ET SES COMPOSES

1.2.4.3 ALIMENTAIRE

Le règlement UE 2012/231 de la Commission du 9 mars 2012 établit les spécifications des additifs alimentaires :

- le « E 170 carbonate de calcium » ne peut contenir plus de 100 mg/kg de Sb, Cu, Cr, Zn, Ba, seuls ou en association ;
- le « E 172 oxydes de fer et hydroxydes de fer » ne peut contenir plus de 100 mg/kg de chrome à dissolution complète ;
- le « E 555 silicate alumino-potassique » ne peut contenir plus de 100 mg/kg de chrome ;
- le « E 912 esters de l'acide montanique » ne peut contenir plus de 3 mg/kg de chrome ;
- le « E 914 cire de polyéthylène oxydée » ne peut contenir plus de 5 mg/kg de chrome.

1.2.4.4 EQUIPEMENTS ELECTRIQUE ET ELECTRONIQUE

L'arrêté du 25 novembre 2005 modifié fixe les cas et conditions dans lesquels l'utilisation de chrome dans les équipements électriques et électroniques est autorisée : « Les matériaux homogènes utilisés dans les équipements électriques et électroniques mis sur le marché à compter du 1^{er} juillet 2006 ne contiennent pas plus de 0,1 % en poids de chrome hexavalent. »

Néanmoins le chrome hexavalent peut être utilisé comme anticorrosif pour les systèmes de refroidissement en acier au carbone dans les réfrigérateurs à absorption (jusqu'à 0,75 % en poids de la solution de réfrigération).

CHROME ET SES COMPOSES

1.2.4.5 PROTECTION DU BOIS

Le **règlement 1048/2005** de la commission interdit l'usage du trioxyde de chrome et du dichromate de sodium en tant que substance active dans les produits de protection du bois (l'usage en tant que fixateur reste autorisé).

Le **décret n°2007-1496** du 18 octobre 2007 relatif aux conditions de mise sur le marché et d'emploi des composés de l'arsenic, des sulfonates de perfluorooctane et modifiant le code de l'environnement indique via son article 1 que l'article R. 521-14 du code de l'environnement est remplacé par les dispositions suivantes : par dérogation aux dispositions de l'article R. 521-13, les substances et préparations de protection du bois constituées de solutions de composés inorganiques du type CCA (cuivre-chrome-arsenic) de type C⁶ peuvent être mises en œuvre au moyen de procédés utilisant le vide ou la pression pour l'imprégnation du bois dans des installations déclarées ou autorisées au titre de la rubrique 2415 de la nomenclature des installations classées. Le bois ainsi traité ne doit pas être mis sur le marché avant que l'agent de protection ne soit complètement fixé.

Ce même décret indique que par dérogation aux dispositions de l'article R. 521-13, le bois traité avec des composés CCA qui était utilisé dans la Communauté avant le 30 septembre 2007 ou qui a été mis sur le marché communautaire conformément aux règles du présent paragraphe peut rester en place et continuer à être utilisé jusqu'à ce qu'il atteigne la fin de sa durée de vie utile.

De plus, le bois traité avec des solutions CCA qui était utilisé dans la Communauté avant le 30 septembre 2007, ou qui a été mis sur le marché conformément aux règles du présent paragraphe :

- peut être utilisé ou réutilisé sous réserve du respect de ses conditions d'emploi, énumérées à l'article R. 521-15 du code de l'environnement ;
- peut être mis sur le marché de l'occasion sous réserve du respect de ses conditions d'emploi, énumérées à l'article R. 521-15 du code de l'environnement.

⁶ Selon le site internet CSC de la Commission de la Sécurité des Consommateurs consulté le 02/03/2015 (<http://www.securiteconso.org/avis-relatif-au-traitement-des-bois-daires-de-jeux-par-les-cca-oxydes-de-cuivre-chrome-arsenic/>) il existe trois types de CCA (A, B et C), caractérisés par des concentrations différentes en oxydes de cuivre, de chrome et d'arsenic. Le type C représente, d'après les professionnels, le meilleur compromis efficacité/protection de l'environnement, grâce à un meilleur rapport chrome/arsenic.

CHROME ET SES COMPOSES

1.2.4.6 VEHICULES

La Directive 2000/53/CE du 18 septembre 2000 indique que les Etats membres s'engagent à veiller à ce que les matériaux et les composants des véhicules mis sur le marché après le 1^{er} juillet 2003 ne contiennent pas de plomb, de mercure ou de chrome hexavalent. Cependant par exemption, le chrome hexavalent peut être utilisé comme anticorrosif pour les systèmes de refroidissement en acier au carbone dans les réfrigérateurs à absorption des autocaravanes (jusqu'à 0,75 % en poids de la solution de réfrigération) sauf s'il est possible d'utiliser d'autres techniques de refroidissement.

1.2.5 NANOPARTICULES

Le décret n°2012-232 du 17 février 2012 relatif à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire précise que le seuil de la déclaration est fixé à 100 g/an pour la fabrication, l'importation ou la mise sur le marché de nanomatériaux.

1.2.6 ENGRAIS

Pour les engrais organiques, divers seuils en métaux lourds sont fixés par les législations européennes et nationales. Les seuils pour le chrome sont repris dans le Tableau 5⁷.

⁷ http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/fertilizers/annexes_16jan2012_en.pdf (consulté en février 2014).

CHROME ET SES COMPOSES

Tableau 5. Seuils de chrome pour les engrais organiques.

Seuils en mg/kg de matière sèche	Cr	CrVI
Législation européenne		
Label écologique amendements pour sols et milieux de culture (2007/64/CE et 2006/799/CE)	100	-
Règlement CE 834/2007 (valeurs pour les déchets ménagers compostés ou fermentés)	70	0
Propositions européennes		
Valeurs limites ECN ⁸ pour le compost (QAS ⁹)	60	-
Valeurs limites JRC ¹⁰ pour le compost (EoW ¹¹)	100	-
Exemples de législations nationales		
Pays-Bas	50	-
Slovénie	80	-
France	120	-
Grèce	510	10

Pour les engrais minéraux, il n'existe pas de réglementation européenne, néanmoins l'évaluation du règlement CE 2003/2003 relatif aux engrais¹² préconise d'inclure dans le règlement des dispositions concernant les teneurs maximales en métaux lourds.

⁸ ECN : European Compost Network.

⁹ QAS : Quality Assurance System.

¹⁰ JRC : Joint Research Center.

¹¹ EoW : End of Waste.

¹² http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/fertilizers/final_report_2010_en.pdf (consulté en février 2014).

CHROME ET SES COMPOSES

1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

1.3.1 VALEURS UTILISÉES EN MILIEU DE TRAVAIL EN FRANCE

D'après l'INRS (2012), la valeur limite d'exposition professionnelle est :

- V.L.E¹³ : 0,1 mg/m³ pour le chromate de tert-butyle (CAS 1189-85-1) ;
- V.L.E : 0,005 mg/m³ pour le chrome hexavalent et ses composés.

D'après cette même source, les valeurs moyennes d'exposition professionnelle sont :

- V.M E¹⁴ : 0,001 mg/m³ pour le chrome hexavalent et ses composés ;
- V.M E : 2 mg/m³ pour le chrome (métal), les composés de chrome inorganiques (II) et les composés de chrome inorganiques (insolubles) (III).

Selon l'INRS (2014), la valeur limite biologique est :

VLB¹⁵ : chrome urinaire total = 30 µg/g de créatine pour une exposition au Cr (VI), aérosol soluble dans l'eau.

1.3.2 VALEURS UTILISÉES POUR LA POPULATION GÉNÉRALE

Valeurs de référence dans la population générale :

La valeur de référence pour le dosage du chrome total dans les urines dans la population en âge de travailler non professionnellement exposée¹⁶ au chrome et ses composés inorganiques dite valeur BAR est de 0,6 µg/L (valeur BAR de chrome urinaire total).

¹³ VLE : Valeur Limite d'Exposition.

¹⁴ VME : Valeur Moyenne d'Exposition.

¹⁵ VLB : Valeur Limite Biologique.

¹⁶ La valeur de référence dans la population en âge de travailler non professionnellement exposée est dite valeur BAR.

CHROME ET SES COMPOSES

Qualité de l'eau de consommation :

Le décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux brutes destinées à la consommation humaine (consolidé par la version du 27 mai 2003) indique les limites de qualité des eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine concernant certaines substances toxiques. Pour le chrome total, cette valeur limite est de 50 µg/L (exprimée en chrome).

1.4 AUTRES TEXTES

1.4.1 ACTION DE RECHERCHE RSDE

Le chrome et ses composés sont cités dans l'annexe 1 de la circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2^{ème} phase de l'action RSDE¹⁷ (cf. § 3.3.1 et 3.3.2.1) pour les ICPE soumises à autorisation. Cette annexe regroupe les listes de substances par secteurs d'activités industrielle des substances dangereuses. Le chrome est cité soit seul, soit avec ses composés pour tous les secteurs d'activité, à l'exception de l'industrie du plastique, de l'industrie de la céramique et des matériaux réfractaires.

Le chrome appartient aussi à la liste des micropolluants à mesurer dans les stations de traitement des eaux usées traitant une charge brute de pollution supérieure ou égale à 600 kg DBO5¹⁸/jour (Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées).

1.4.2 AUTRES TEXTES

Le chrome et ses composés ne fait pas partie des substances potentiellement préoccupantes définies par OSPAR¹⁹.

¹⁷ Actions RSDE : actions visant à réduire les rejets dans les eaux en provenance des installations classées pour la protection de l'environnement.

¹⁸ Demande Biochimique en Oxygène.

¹⁹ Convention OSPAR : Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est. http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30200304000000_000000_000000 (consulté en septembre 2014).

CHROME ET SES COMPOSES

1.5 CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE

Le règlement (CE) 790/2009 de la Commission européenne du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP (CE) 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage.

Certains des composés du chrome listés au Tableau 1 possèdent une classification dans le cadre de ce règlement :

1.5.1 TRIOXYDE DE CHROME



Classification : H271, H350, H340, H361f, H330, H311, H301, H372, H314, H334, H317, H400, H410

Etiquetage : H271, H350, H340, H361f, H330, H311, H301, H372, H314, H334, H317, H410

1.5.2 CHROMATE DE SODIUM



Classification : H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H400, H410

Etiquetage : H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H410

1.5.3 CHROMATE DE POTASSIUM



Classification : H350i, H340, H319, H335, H315, H317, H400, H410

Etiquetage : H350i, H340, H319, H335, H315, H317, H410

CHROME ET SES COMPOSES

1.5.4 DICHROMATE DE SODIUM



Classification : H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H400, H410

Etiquetage : H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H410

1.5.5 DICHROMATE DE POTASSIUM



Classification : H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H400, H410

Etiquetage : H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H410

1.5.6 DICHROMATE D'AMMONIUM

Idem dichromate de sodium

1.5.7 CHROMATE DE ZINC, DONT ZINC POTASSIUM CHROMATE



Classification : H350, H302, H317, H400, H410

Etiquetage : H350, H302, H317, H410

CHROME ET SES COMPOSES

1.5.8 COMPOSÉS DU CHROME HEXAVALENT, SAUF CHROMATE DE BARYUM



Classification : H350, H317, H400, H410

Etiquetage : H350, H317, H410

1.5.9 CHROMATE DE PLOMB



Classification : H350, H360Df, H373, H400, H410

Etiquetage : H350, H360Df, H373, H410

1.5.10 JAUNE DE SULFOCHROMATE ; C.I.P. YELLOW 34

Idem chromate de plomb

1.5.11 CHROMATE, SULFATE, MOLYBDATE DE PLOMB ROUGE ; C.I.P. RED 104

Idem chromate de plomb

1.5.12 CHROMATE DE CALCIUM



Classification : H350, H302, H400, H410

Etiquetage : H350, H302, H410

CHROME ET SES COMPOSES

1.5.13 CHROMATE DE NICKEL



Classification : H350i, H372, H334, H317, H400, H410

Etiquetage : H350i, H372, H334, H317, H410

La signification des codes de dangers rencontrés est présentée dans le Tableau 6 ci-après.

CHROME ET SES COMPOSES

Tableau 6. Signification des codes de danger.

Codes de danger	
H271	Peut provoquer un incendie ou une explosion, comburant puissant
H272	Peut aggraver un incendie, comburant
H301	Toxique en cas d'ingestion
H302	Nocif en cas d'ingestion
H311	Toxique par contact cutané
H312	Nocif par contact cutané
H314	Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
H315	Provoque une irritation cutanée
H317	Peut provoquer une allergie cutanée
H318	Provoque des lésions oculaires graves
H319	Provoque une sévère irritation des yeux
H330	Mortel par inhalation
H334	Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation
H335	Peut irriter les voies respiratoires
H340	Peut induire des anomalies génétiques
H341	Susceptible d'induire des anomalies génétiques
H350	Peut provoquer le cancer
H350i	Peut provoquer le cancer par inhalation
H360	Peut nuire à la fertilité et au fœtus
H360FD	Peut nuire à la fertilité et au fœtus
H360Df	Peut nuire au fœtus, susceptible de nuire à la fertilité
H361	Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus
H372	Risque avéré d'effets graves pour les organes
H373	Risque présumé d'effets graves pour les organes
H400	Très toxique pour les organismes aquatiques
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

CHROME ET SES COMPOSES

1.6 SOURCE NATURELLES DE CHROME

D'après Vignes (2013), la teneur moyenne en chrome de l'écorce terrestre est de 400 ppm.

Le FOREGS²⁰ construit des cartes (voir paragraphe 4.2) montrant les concentrations en chrome dans 26 pays européens et dans différents milieux (sol couche profonde et de surface, sédiments de cours d'eau et de plaines alluviales et cours d'eau).

1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES DE CHROME

Sans objet

²⁰ Forum of the European Geological Surveys : Atlas Géochimique de l'Europe : <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/> (consulté en octobre 2014).

CHROME ET SES COMPOSES

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 PRODUCTION ET VENTE

2.1.1 DONNÉES ÉCONOMIQUES

2.1.1.1 PRODUCTION A PARTIR DU MINERAL

Le chrome élémentaire est un métal gris lustré qui résiste extrêmement bien aux agents corrodants ordinaires. Bien qu'on ait identifié plus de 40 minéraux contenant du chrome, et que le chrome soit parmi les éléments le plus abondants sur terre, il ne se rencontre généralement qu'à l'état de traces (c'est-à-dire à des concentrations inférieures à 1 000 µg/g) dans le sol et les roches de surface (croûte terrestre). Presque tout le chrome trouvé dans les roches formant la croûte terrestre est trivalent ; le minéral le plus important renfermant ce métal est la chromite, FeCr_2O_4 . Bien que le chrome puisse prendre neuf états d'oxydation différents, de (-II) à (VI), seuls le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI) sont communs en milieu naturel (Environnement Canada et Santé Canada, 1994).

Les mines de chromite se trouvent principalement en Afrique du Sud, au Kazakhstan et en Inde. La chromite est transformée à 90 % en ferrochrome et seulement 5 % en chrome métal (Société Delachaux, 2010).

Les ressources mondiales en chromite étaient estimées à 7 600 millions de tonnes en 2010, dont plus de 85 % sont situées en Afrique du Sud et au Zimbabwe.

CHROME ET SES COMPOSES

2.1.1.1.1 Production du chrome métal

En 2013, au niveau mondial, environ 30 000 tonnes de chrome métal ont été produites²¹. D'après Vignes, (2013), la capacité de production de chrome mondiale était en 2010 de 40 000 tonnes, dont 7 000 tonnes en France. La Figure 1 ci-après détaille les pays possédant les principales capacités de production de chrome métal.

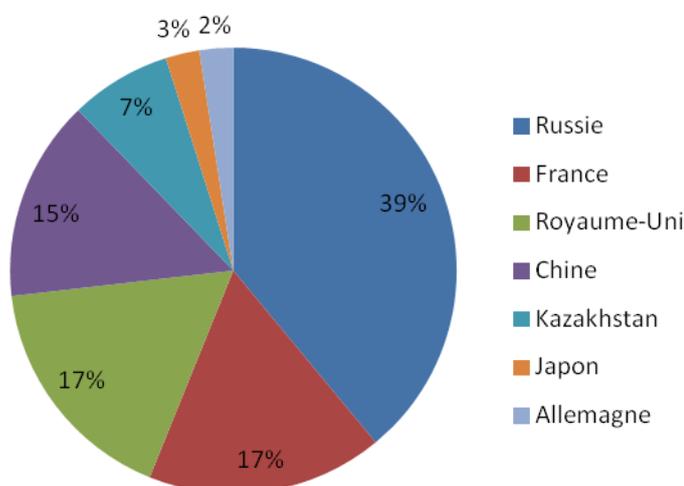


Figure 1. Capacité de production de chrome métal par pays en 2010, d'après Vignes (2013).

La Russie possède près de 40 % des capacités de production de chrome métal mondiales.

2.1.1.1.2 Production du ferrochrome

Environ 10,8 millions de tonnes de ferrochrome (à haute teneur en carbone, 2 à 10 %) ont été produites en 2013. La production de ferrochrome à moyenne et basse teneur en carbone (respectivement de 0,7 % à 2 % et de 0,02 à 0,5 %) représentait, en 2013, 551 000 tonnes (Minerals & Metals Review, 2014). La Figure 2 ci-après montre les principaux pays producteurs de ferrochrome.

²¹ Site internet de l'ICDA consulté le 02/03/2015 : http://www.icdacr.com/index.php?option=com_content&view=article&id=578&Itemid=698&lang=en.

CHROME ET SES COMPOSES

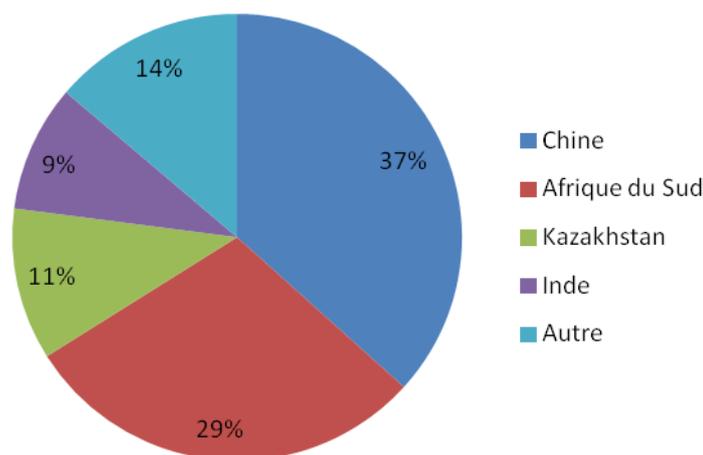


Figure 2. Principaux pays producteurs de ferrochrome en 2013, d'après Minerals & Metals Review (2014).

La Chine et l'Afrique du Sud produisent environ les deux tiers du ferrochrome mondial.

2.1.1.1.3 Production du dichromate de sodium

En 2012, seulement 5 % de la production mondiale de chromite a été utilisée dans le secteur des produits chimiques. Néanmoins, ceux-ci jouent un rôle important dans l'industrie chimique mondiale. Le dichromate de sodium est le principal produit dans le domaine des produits chimiques à base de chrome. Environ 638 000 tonnes de chromate de sodium ont été produites en 2009 (Vignes, 2013).

2.1.1.2 PRIX DU CHROME

Le chrome métal est beaucoup plus cher que le ferrochrome. Le chrome se vend à 10 €/kg. Le marché mondial du chrome en 2009 représentait environ 26 000 tonnes de chrome métal soit 26 millions d'euros. Son prix dépend énormément de l'évolution du marché du ferrochrome (étant donné que 90 % de la chromite sert à la fabrication du ferrochrome).

CHROME ET SES COMPOSES

A noter que :

- le chrome métal n'est pas coté à la bourse des métaux ;
- le nombre d'avions construits est supposé doubler entre 2008 et 2028, ce qui conduirait le prix du chrome à augmenter dans les prochaines années (Société Delachaux, 2010).

L'évolution des prix du ferrochrome à haute et basse teneur en carbone sur les 5 dernières années est présentée sur la Figure 3 ci-après.



Figure 3. Evolution du prix du ferrochrome sur les 5 dernières années²².

2.1.2 PROCÉDÉS DE PRODUCTION

2.1.2.1 PRODUCTION DU CHROME METAL

La production de chrome métal peut se faire à partir du minerai de chromite et plus particulièrement à partir de l'oxyde chromique (Cr III) par aluminothermie (Commission Européenne, 2005), du ferrochrome par électrolyse (Vignes, 2013) et du trioxyde de chrome (Cr VI) par électrolyse (Techniques de l'ingénieur Defrance, 1998). Le dichromate de potassium (Cr VI) est utilisé pour la production du chrome métal en tant qu'agent d'oxydation (Commission Européenne, 2005). La Figure 4 ci-après présente la production du chrome métal et de certains de ses composés.

²² <http://www.metalprices.com/p/ChromeFreeChart/> (consulté en octobre 2014).

CHROME ET SES COMPOSES

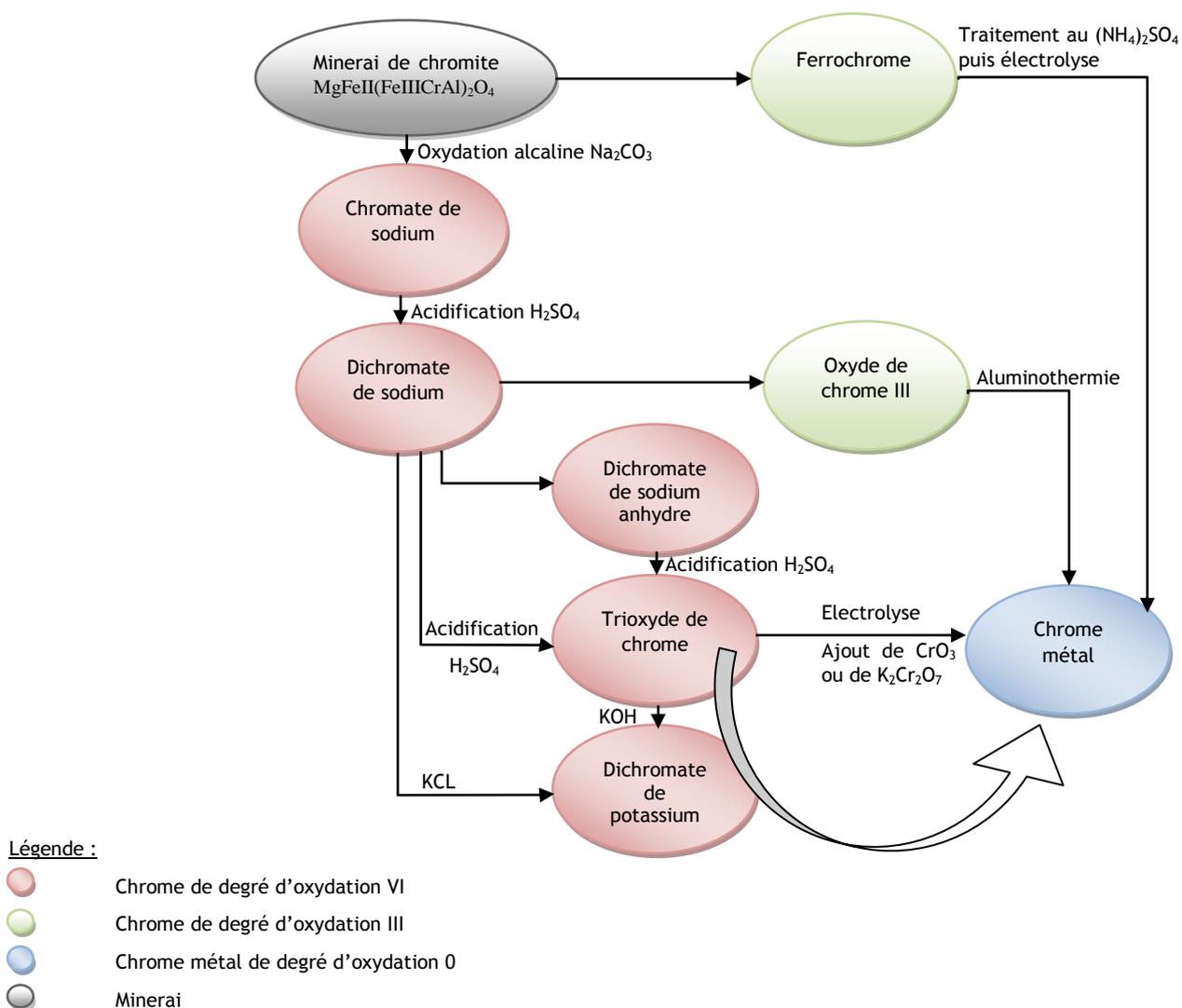


Figure 4. Production du chrome métal et de certains composés du chrome d'après INERIS (2010a) ; Techniques de l'ingénieur DeFrance (1998) et Commission Européenne (2005).

La production de chrome métal par aluminothermie à partir d'oxyde de chrome représente, dans le monde, 70 % de la production totale de chrome métal. Les 30 % restant étant fabriqués par électrolyse à partir de ferrochrome (Vignes, 2013).

CHROME ET SES COMPOSES

La fabrication du chrome métal par aluminothermie utilise de l'oxyde de chrome (III) et de la poudre d'aluminium. Cette réaction est très exothermique (2300 °C environ). Un sous-produit est formé, appelé « chrome corundon » correspondant au « laitier » des sidérurgies. Ce sous-produit est valorisable pour la production des réfractaires, de revêtements routiers et de sols et pour les prétraitements physiques tel que le grenailage. Cette valorisation a été mise en œuvre en 2004 par la société Delachaux, dans l'usine de Marly (59). Les coûts les plus importants dans la production de chrome métal par aluminothermie proviennent des matières premières (oxyde de chrome III et aluminium) (Société Delachaux, 2010).

2.1.2.2 PRODUCTION DES PRINCIPAUX COMPOSES DU CHROME

L'industrie chimique utilise deux composés du chrome de base (chromate de sodium et dichromate de sodium) pour fabriquer les autres composés du chrome (Techniques de l'ingénieur Defrance, 1998).

La Figure 5 ci-dessous présente la production de certains composés du chrome.

CHROME ET SES COMPOSES

sodium par oxydation alcaline à haute température. La majorité du chromate de sodium produit est converti en dichromate de sodium par acidification (Commission européenne, 2005).

Le trioxyde de chrome est produit par réaction entre le dichromate de sodium (anhydre ou en solution) et l'acide sulfurique (Commission européenne, 2005).

Le dichromate de potassium peut être produit par deux voies :

- soit par double décomposition en présence de chlorure de potassium ;
- soit par réaction entre le trioxyde de chrome et l'hydroxyde de potassium.

Cette deuxième méthode permet d'obtenir un produit plus pur (Commission européenne, 2005).

Le dichromate d'ammonium est produit soit par réaction entre le dichromate de sodium et le sulfate d'ammonium, soit par réaction entre le trioxyde de chrome et l'ammoniaque liquide (Commission européenne, 2005).

2.2 SECTEURS D'UTILISATION

2.2.1 SECTEURS D'UTILISATION

L'utilisation du chrome et de ses composés a lieu principalement dans le secteur de la métallurgie, de la chimie, du traitement de surface et des matériaux réfractaires. Ces substances sont également utilisées dans la conception de produits de consommation tel que les cuirs et les bois traités (ATSDR, 2008). Les usages du chrome ou de ses composés sont répertoriés dans les secteurs suivants.

CHROME ET SES COMPOSES

2.2.1.1 LE SECTEUR DE LA METALLURGIE

2.2.1.1.1 La sidérurgie et les matériaux réfractaires

Le secteur de la sidérurgie, c'est-à-dire la métallurgie du fer, représente 90 % de l'usage du chrome (BRGM, 2010). L'industrie de production de l'acier inoxydable est le plus gros consommateur de chrome (80 %) (ATSDR, 2008 ; BRGM, 2010).

Le chrome entre dans la composition d'aciers spéciaux et d'alliages réfractaires²⁴ (Techniques de l'ingénieur Kozłowski, 2006). Il améliore la dureté des métaux et leur résistance à la corrosion (INERIS, 2005). Ils sont d'autant plus résistants que leur concentration en chrome est élevée (Techniques de l'ingénieur Kozłowski, 2006).

Les matériaux réfractaires sont les briques et blocs en magnésite de chrome, les granulés chromifères ou contenant de la chromite. Ils sont utilisés pour l'habillage intérieur des chaudières et fours fonctionnant à haute température (ATSDR, 2008).

2.2.1.1.2 Les alliages au chrome métal

Le chrome métal de haute pureté est utilisé pour la fabrication de super-alliages à base nickel et cobalt.

Les superalliages sont des alliages résistants mécaniquement et chimiquement à haute température. Ils sont composés de fer, nickel, chrome et contiennent parfois du cobalt et du molybdène. Le chrome métal est utilisé à hauteur de 20 à 25 % dans les superalliages (Société Delachaux, 2010). Ces alliages sont utilisés dans l'aéronautique, pour des pièces critiques qui sont soumises à des conditions sévères de corrosion (Techniques de l'ingénieur Defrance, 1998). Ils sont également mis en œuvre dans les prothèses médicales et dentaires, dans l'automobile, dans le nucléaire.

²⁴ Les aciers sont des matériaux qui contiennent du fer en quantité supérieure aux autres éléments et dont le pourcentage en carbone est inférieur à 2 % (au-delà de cette valeur, il s'agit de fonte). Les aciers et alliages réfractaires sont des matériaux pouvant être utilisés de façon permanente à une température supérieure à 550 °C Techniques de l'ingénieur Kozłowski (2006).

CHROME ET SES COMPOSES

2.2.1.2 LE SECTEUR DE LA CHIMIE

L'industrie chimique utilise des composés des chromes (III) et (VI) pour la fabrication d'autres composés chromés.

En tant que réactif :

Le dichromate de sodium est utilisé comme réactif dans la production de cire de montan ou lignite (AFSSET, 2010). Cette cire est un ester d'alcool polyhydrique produit par la réaction de réduction du chrome (VI) en chrome (III). Cette cire est principalement utilisée dans des plastiques de différents types dont, par exemple, l'emballage alimentaire.

En tant que catalyseur :

Les composés du chrome utilisés en chimie en tant que catalyseur sont l'oxyde chromique, le trioxyde de chrome, le dichromate de potassium et le dichromate d'ammonium (Commission Européenne, 2005) notamment pour la production de molécules organiques.

Le trioxyde de chrome est également employé en tant que catalyseur pour la fabrication de polyéthylène (AFSSET, 2010).

En France, le sulfochrome de plomb est utilisé à hauteur de 60 tonnes/an pour la fabrication de matières plastiques de base (résultats issus de la consultation nationale réalisée par l'AFSSET)

CHROME ET SES COMPOSES

2.2.1.3 LE SECTEUR DU TRAITEMENT DE SURFACE

D'après les informations recueillies lors de la rédaction de cette fiche, les surfaces traitées avec des composés chromés peuvent être métalliques et plastiques. Les principaux procédés utilisés sont :

- le chromage dur et le chromage décoratif ;
- la chromatisation ou passivation ;
- l'oxydation anodique chromique ;
- le décapage sulfo-chromique ou satinage.

2.2.1.3.1 Chromage

Le chromage est un procédé de revêtement par électrolyse. On distingue le chromage décoratif du chromage dur par une épaisseur de chrome moins importante.

Chromage dur

Le chromage dur fournit des propriétés mécaniques anti-frottement, anticorrosion et de dureté au matériau recouvert.

Les domaines d'application du chromage dur sont nombreux :

- l'aéronautique et le spatial : trains d'atterrissage, vérins, pièces de moteurs, réparations de pièces en aluminium, ...
- l'automobile : pièces de moteurs, pièces de système de freinage, ...
- l'outillage et la forge : outillages et matrices variés (dont les outils chromés utilisés en forge à froid et forge à chaud pour des fabrications de pièces) ;
- les équipements industriels : pales de turbines, vannes, robinetterie industrielle, matériels d'exploitation minière et pétrolière, presse, rouleaux et cylindres pour l'industrie papetière, ...
- l'industrie agro-alimentaire : packaging alimentaire, moules, outils de tranchage, grilles et plaques de cuisson pour les professionnels, ...
- le bâtiment : notamment les tôles pour les bâtiments industriels ;
- l'industrie électrique et électronique : panneaux solaires (chromage « noir »), composants électroniques, ...
- et l'industrie du plastique : moules et outils d'extrusion.

CHROME ET SES COMPOSES

Chromage décoratif

Le chromage décoratif a pour application l'industrie automobile et ses équipements, les instruments optiques, de précisions et médicaux, les mobiliers métalliques et les articles de sports et les appareillages domestiques.

En 2003, en France, 1 800 tonnes de trioxyde de chrome ont été utilisées dont 650 tonnes pour le chromage dur et décoratif (Société Delachaux, 2010).

Application spécifique pour le revêtement de fer noir :

Le trioxyde de chrome est utilisé pour le revêtement de l'acier pour emballage (cannettes, conserves, boîtes) : il s'agit de fer étamé (ou fer-blanc) recouvert d'une couche de chrome (Techniques de l'ingénieur Aubrun, 1990).

Le chromage électrolytique du fer blanc se fait à partir de trioxyde de chrome ou de dichromate de sodium (Techniques de l'ingénieur Aubrun, 1990).

Le Fer chromé, ou ECCS: Electrolytic Chromium/oxide Coated Steel ou TFS: Tin Free Steel, est obtenu par chromage dur. L'ECCS est une alternative au traditionnel fer-blanc (ou fer étamé) qui est développé pour ses avantages en termes de coûts et de meilleure adhérence des vernis. Toutefois, l'ECCS ne peut être soudé, ce qui limite son domaine d'application à certains fonds de boîte de conserve, aux couvercles à « ouverture facile », à certains emballages d'une seule pièce emboutie (certaines boissons), et à des couvercles de fermeture de bocaux en verre.

2.2.1.3.2 Chromatisation ou passivation

La chromatisation est une technique de traitement de conversion chimique par immersion ou aspersion par une solution contenant du chrome hexavalent. La chromatisation permet de fournir une protection contre la corrosion et une meilleure adhérence des peintures.

Les composés du chrome utilisés pour la chromatisation sont les sels de chrome hexavalent (anhydride chromique, chromate, dichromate de potassium ou de sodium) ou un mélange de sels de chrome hexavalent et trivalent (Techniques de l'ingénieur Gigandet et Thiery, 2004).

Les pièces ainsi traitées sont employées dans les secteurs de l'aéronautique, de l'automobile et du bâtiment.

CHROME ET SES COMPOSES

2.2.1.3.3 Oxydation anodique chromique

Ce procédé est une passivation sur l'aluminium très principalement pratiquée dans l'industrie aéronautique. L'anodisation chromique est utilisée pour ses propriétés anti-corrosion et son aptitude à l'adhérence des films de peinture.

Ses applications dans le domaine de l'aéronautique sont : le traitement de pièces de carlingue d'avions, ou de pièces de coques de navires et le pré-traitement de pièces de carlingue d'avions, ou de pièces de coques de navires avant application d'un revêtement.

2.2.1.3.4 Décapage sulfo-chromique des plastiques

Ce procédé a pour but de pré-traiter des surfaces destinées à un dépôt métallique.

Ce procédé (dit aussi de satinage) a pour but d'exploiter les propriétés oxydantes du chrome VI pour préparer les plastiques à un dépôt décoratif métallique ou de peinture. Le principal plastique concerné est l'ABS, dans les applications décoratives.

Les applications du satinage se répartissent dans trois secteurs d'activité :

- les cosmétiques (27 %) ;
- l'automobile (41 %) ;
- l'électronique (22 %).

2.2.1.4 L'INDUSTRIE DU BOIS

La fabrication de certains produits de conservation du bois implique l'utilisation de chrome (VI) : dichromate de sodium, dichromate de potassium, trioxyde de chrome et dichromate de cuivre (ATSDR, 2008).

Dans le secteur de traitement du bois, le trioxyde de chrome est utilisé dans l'Union Européenne à hauteur de 5 300 tonnes/an (résultats issus de la consultation nationale réalisée par l'AFSSET) (AFSSET, 2009).

D'après une étude bibliographique relative aux traitements de préservation du bois (INERIS, 2008b), les formulations hydrosolubles les plus répandues contiennent du cuivre, du chrome et de l'arsenic (CCA). D'autres formulations contenant du chrome existent telles que le CCB (cuivre, chrome et bore), le CCF (cuivre, chrome et fluor) ou CC (cuivre et chrome).

Néanmoins ces formulations semblent de moins en moins employées, notamment en raison des dispositions réglementaires qui en limitent l'emploi (cf. 1.2.4.5).

CHROME ET SES COMPOSES

2.2.1.5 LE SECTEUR DU PIGMENT ET DES COLORANTS

Les composés du chrome sont utilisés dans la fabrication de :

- pigment (trioxyde de chrome, dichromate de potassium, dichromate d'ammonium, chromate de zinc, sulfochromate de plomb, chromate de strontium ou de baryum).
 - le sulfochromate de plomb (jaune) est utilisé dans les peintures et les colorants des plastiques ;
 - le dichromate de potassium (orange) est utilisé dans les émaux pour les céramiques ;
 - le chromate de zinc (jaune) est retrouvé dans les peintures anti-corrosives dans l'industrie aéronautique, dans les vernis et les peintures pour artistes ;
 - l'oxyde de chrome (III) (vert émeraude) est utilisé dans les cosmétiques, les savons, les plastiques et les peintures ;
 - l'oxyde de chrome titane (jaune-orange-brun) ;
 - les chromates de baryum (jaune) et de strontium (jaune) sont utilisés pour leur résistance au feu (Commission Européenne, 2005).
- teinture (dichromate de potassium).
- mordants pour la teinture de la laine (dichromate de sodium et dichromate d'ammonium). Les mordants sont utilisés pour fixer les teintures à la laine.

En France, le sulfochromate de plomb est utilisé à hauteur de 1291 tonnes/an pour la fabrication de colorants et de pigments (peinture, vernis, encres d'impression sur plastique) pour des utilisations en extérieurs (automobile, matériels TP, machinisme agricole, bardage, signalisation routière, aéronautique et spatial) (résultats issus de la consultation nationale réalisée par l'AFSSET) (AFSSET, 2009).

Le rouge de chromate et de molybdène est utilisé en France à hauteur de 500 tonnes/an dont 400 tonnes/an pour la fabrication de colorants et de pigments et 46 tonnes/an pour la fabrication de peintures et de vernis (résultats issus de la consultation nationale réalisée par l'AFSSET) (AFSSET, 2009).

Le chromate de plomb est utilisé en France à hauteur de 50 tonnes/an dont 30 tonnes/an pour la fabrication de colorants et de pigments et 18 tonnes/an pour la fabrication de peintures et de vernis (résultats issus de la consultation nationale réalisée par l'AFSSET) (AFSSET, 2009).

CHROME ET SES COMPOSES

2.2.1.6 AUTRES SECTEURS

D'autres secteurs utilisent des composés du chrome :

- le tannage du cuir (chrome III : sulfate chromique et sulfate de chrome basique) (ATSDR, 2008, Commission Européenne, 2005) ;
- la fabrication de cassettes magnétiques (dichromate d'ammonium, dioxyde de chrome) ATSDR, 2008. Pour cette application, le trioxyde de chrome est utilisé dans l'union européenne à hauteur de 1 000 tonnes/an (résultats issus de la consultation nationale réalisée par l'AFSSET, 2009) ;
- la fabrication de la vitamine K (dichromate de sodium). Les vitamines K1 et K3 sont principalement utilisées dans l'alimentation animale et dans les produits pharmaceutiques ;
- la synthèse de produits chimiques comme Cl_2CrO_2 , bioxychlorure de chrome (chrome VI) ; utilisés pour la polymérisation oléfinique d'hydrocarbure, l'oxydation d'hydrocarbure, la production d'aldéhyde et de cétone (AFSSET, 2010).

2.2.1.7 AUTRES UTILISATIONS MINEURES

Les composés du chrome sont utilisés ou ont été utilisés dans les secteurs suivants :

- le secteur de la photographie : le dichromate de potassium est utilisé en tant que décolorant du film en noir et blanc ;
- les systèmes de refroidissement : le dichromate de sodium est utilisé en tant qu'inhibiteur de corrosion dans les systèmes de refroidissement ;
- le dichromate de sodium serait également utilisé pour la pyrotechnie et la gravure de lithographie ;
- le rouge de chromate et de molybdène est utilisé en France à hauteur de 0,05 tonnes/an à 0,01 % pour la fabrication d'armements et autres usages (les quantités ne sont pas précisées) (résultats issus de la consultation nationale réalisée par l'AFSSET) (AFSSET, 2009) ;
- le chromate de plomb est utilisé en France à hauteur de 0,8 tonnes/an pour la fabrication de savons, de détergents et de produits d'entretien, de 0,17 tonnes/an (les pourcentages ne sont pas détaillés) pour la fabrication d'armements et autres usages (pyrotechnie : les quantités ne sont pas précisées) (résultats issus de la consultation nationale réalisée par l'AFSSET) (AFSSET, 2009).

CHROME ET SES COMPOSES

2.2.2 SYNTHÈSE DES UTILISATIONS DES COMPOSÉS DU CHROME

Le Tableau 7 ci-après synthétise les différentes utilisations des principaux composés du chrome.

Tableau 7. Synthèse des utilisations des composés du chrome.

	Chimie	Traitement de surface	Industrie du bois	Pigments et colorants	Tannerie	Tonnage
dichromate de sodium	X	X	X			10 000 - 100 000
oxyde chromique	X			X		10 000 - 100 000
trioxyde de chrome	X	X	X	X		1 000 - 10 000
dichromate de potassium	X	X	X	X		100 - 1 000
dichromate d'ammonium	X			X		-
sulfochromate de plomb	X	X		X		1 000 - 10 000
chromate de potassium		X				10 - 100
chromate de sodium		X				0 - 10
dichromate de cuivre			X			-
chromate de zinc				X		-
chromate de strontium				X		1 000 - 10 000
chromate de baryum				X		-
chromate sulfate molybdate de plomb rouge				X		1 000 - 10 000
sulfate chromique					X	-

Le nombre de secteurs dans lesquels sont utilisés un composé et le tonnage de celui-ci ne sont pas totalement corrélés : ainsi le dichromate de potassium, employé dans quatre secteurs n'a un tonnage que de 100 à 1 000 tonnes/an tandis que le chromate de strontium, qui n'est utilisé que dans un secteur a un tonnage de 1 000 à 10 000 tonnes/an.

Le Tableau 8 présente le tonnage des autres composés du chrome rapportés dans le cadre de l'ECHA à plus de 100 tonnes/an, mais qui ne sont pas traités dans la fiche en raison d'un manque d'informations sur leur utilisation.

CHROME ET SES COMPOSES

Tableau 8. Tonnage d'autres composés du chrome, d'après l'ECHA.

CAS	Nom	Tonnage (en tonnes/an)
69012-27-7	slags, ferrochromium-manufg.	100 000 - 1 000 000
12737-27-8	chromium iron oxide	10 000 - 100 000
68186-90-3	chrome antimony titanium buff rutile	10 000 - 100 000
39380-78-4	reaction mass of chromium hydroxide sulphate and sodium sulphate	10 000 - 100 000
57693-14-8	trisodium bis[3-hydroxy-4-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo]-7-nitronaphthalene-1-sulphonato(3-)]chromate(3-)	1 000 - 10 000
68486-88-9	zinc iron chromite brown spinel	1 000 - 10 000
68186-97-0	iron cobalt chromite black spinel	1 000 - 10 000
68187-12-2	chrome tin pink sphene	1 000 - 10 000
68909-79-5	hematite, chromium green black	1 000 - 10 000
71631-15-7	nickel iron chromite black spinel	1 000 - 10 000
68186-91-4	copper chromite black spinel	plus de 1 000
7778-50-9	potassium dichromate	100 - 1 000
11103-86-9	potassium hydroxyoctaoxidizincatedichromate(1-)	100 - 1 000
12012-35-0	trichromium dicarbide	100 - 1 000
13548-38-4	chromium trinitrate	100 - 1 000
68186-92-5	chrome tungsten titanium buff rutile	100 - 1 000
68187-11-1	cobalt chromite blue green spinel	100 - 1 000
68555-06-6	spinels, chromium iron magnesium brown	100 - 1 000
75234-41-2	trisodium bis[2-[[2,4-dihydroxy-3-[(2-methyl-4-sulphophenyl)azo]phenyl]azo]benzoato(3-)]chromate(3-)	100 - 1 000
-	saponification and oxidation product of carnauba wax with acidic sodium dichromate solution	100 - 1 000
-	saponification and oxidation product of carnauba wax with acidic sodium dichromate solution esterified with ethylene glycol	100 - 1 000
-	saponification and oxidation product of carnauba wax with acidic sodium dichromate solution esterified with 1-methyl-1,3-propanediol and subsequent saponification with calcium dihydroxide	100 - 1 000
-	reaction mass of heptachromium tricarbide and trichromium dicarbide	100 - 1 000
1373399-58-6	reaction mass of Willemite, white and zinc iron chromite brown spinel	100 - 1 000

CHROME ET SES COMPOSES

Le chrome a de nombreux composés dont les tonnages en production varient entre de 100 000 à 1 000 000 tonnes/an et de 100 à 1 000 tonnes/an.

2.2.3 LES NANOPARTICULES

D'après l'ANSES²⁵ (2014), plusieurs composés nanoparticulaires du chrome ont été enregistrés dans le cadre du registre français sur les nanoparticules. Leurs usages sont repris dans le Tableau 9 ci-après.

²⁵ Eléments issus des déclarations des substances à l'état nanoparticulaire - exercice 2014. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/rapport-nano-2014.pdf> (consulté en janvier 2015).

CHROME ET SES COMPOSES

Tableau 9. Composés nanoparticulaires du chrome, d'après l'ANSES (2014).

Nom du composé	Tonnage	Usages
amines de colophane, composés avec le chlorure de (carboxy-2 phenyl)-9-bis(diethylamino)-3,6 xanthylium et le chromate(3-) acide disodique bis[[[dihydro-4,5 methyl-3-oxo-5 phenyl-1 h-pyrazolyl-4) azo] hydroxy-3-naphtalenesulfonato-1 (3-)]	10 - 100 kg	Indéterminés
rutile couleur chamois de chrome, d'antimoine et de titane	nd	Machines, appareils mécaniques, articles électriques/électroniques Revêtements et peintures, solvants, diluants Pulvérisation dans des installations industrielles Transfert de substance ou de préparation (chargement/déchargement) à partir de récipients ou de grands conteneurs, ou vers ces derniers, dans des installations spécialisées Formulation de préparations et/ou reconditionnement (sauf alliages) Bâtiment et travaux de construction
oxyde de chrome (III)	100 kg - 1 t	Indéterminés Bâtiment et travaux de construction
oxyde de chrome et de fer	1 t - 10 t	Revêtements et peintures, solvants, diluants Formulation de préparations et/ou reconditionnement (sauf alliages) Fabrication de produits en matières plastiques, y compris formulation et conversion
chromium, 1-[[2-hydroxy-4(or 5)-nitrophenyl]azo]-2-naphtalenol complex	1 t - 10 t	Revêtements et peintures, solvants, diluants Indéterminés Formulation de préparations et/ou reconditionnement (sauf alliages)
hydrogen bis[2-[(4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]benzoato(2-)]chromate(1-), compound with 2-ethylhexylamine (1:1)	100 kg - 1 t	Indéterminés Formulation de préparations et/ou reconditionnement (sauf alliages)
hydrogen hydroxy[2-hydroxy-3-[(2-hydroxy-3-nitrobenzylidene)amino]-5-nitrobenzenesulphonato(3-)]chromate(1-), compound with 3-[(2-ethylhexyl)oxy]propylamine (1:1)	100 kg - 1 t	Indéterminés

CHROME ET SES COMPOSES

Nom du composé	Tonnage	Usages
rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb	nd	Articles en plastique Préparations et composés à base de polymères Mélange dans des processus par lots pour la formulation de préparation et d'articles (contacts multiples et/ou importants) Fabrication de produits en matière plastique, y compris formulation et conversion
acide nitrique, sel de baryum, produits de réaction avec l'ammoniac, le sel biammonique de l'acide chromique (H ₂ CrO ₄) et le dinitrate de cuivre (2+), calcinés	1 t - 10 t	Utilisation en tant que réactif de laboratoire Manipulation à faible énergie de substances intégrées dans des matériaux et/ou articles Utilisation dans des processus par lots et d'autres processus (synthèse) pouvant présenter des possibilités d'exposition Transfert de substance ou de préparation (chargement/déchargement) à partir de récipients ou de grands conteneurs, ou vers ces derniers, dans des installations spécialisées Fabrication générale, p. ex. machines, équipements, véhicules, autres matériels de transport
sodium bis[2,4-dihydro-4-[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)azo]-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-onato(2-)]chromate(1-)	100 kg - 1 t	Revêtements et peintures, solvants, diluants Indéterminés Formulation de préparations et/ou reconditionnement (sauf alliages)
sodium bis[3-[[1-(3-chlorophenyl)-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl]azo]-4-hydroxy-N-methylbenzene-1-sulphonamidato(2-)]chromate(1-)	100 kg - 1 t	Indéterminés
sodium bis[3-[[1-(3-chlorophenyl)-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl]azo]-4-hydroxy-N-methylbenzenesulphonamidato(2-)]cobaltate(1-)	100 kg - 1 t	Revêtements et peintures, solvants, diluants Mélange dans des processus par lots pour la formulation de préparations et d'articles (contact multiples et/ou importants) Autres Formulation de préparations et/ou reconditionnement (sauf alliages)
sodium bis[4-hydroxy-3-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo]-N-(3-methoxypropyl)benzene-1-sulphonamidato(2-)]chromate(1-)	10 - 100 kg	Indéterminés

En termes de volume, l'emploi des nanoparticules reste toutefois négligeable par rapport aux quantités totales de chrome : il est utilisé en Europe plus d'un million de tonnes de chrome et de ses composés. Les composés nanoparticulaires sont employés à des tonnages de l'ordre de la centaine de tonnes en France.

De façon générale, on ne connaît pas les usages des composés nanoparticulaires du chrome, mais il semble que certains d'entre eux soient utilisés en tant que pigments ou solvants.

CHROME ET SES COMPOSES

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

Le suivi du chrome dans l'environnement est régi par la réglementation française et européenne. Les émissions de cette substance sont donc recensées dans l'environnement au niveau français (Agences de l'eau, DRIRE, BASOL, IREP, IFEN, BRGM) et au niveau européen (E-PRTR).

3.1 EMISSIONS INDUSTRIELLES TOTALES

L'évolution des émissions du chrome et ses composés déclarées dans le cadre de l'arrêté du 31 janvier 2008 par les industriels, entre 2009 et 2012, est présentée dans le Tableau 10 ci-après. Les données affichées sont issues du registre français des émissions polluantes IREP. A titre de comparaison, ce tableau comprend également les valeurs de la base de données E-PRTR²⁶ pour les émissions de l'UE 27.

Rappelons que le registre français des émissions polluantes IREP différencie les émissions directes dans l'eau de celles qui sont indirectes. Un rejet direct est défini comme un rejet isolé, après station d'épuration interne au site industriel ou directement dans le milieu naturel, un rejet indirect est défini comme un rejet raccordé à une station d'épuration extérieure à l'installation industrielle émettrice.

De plus, pour l'IREP comme pour l'E-PRTR, seuls les rejets supérieurs à un seuil donné sont soumis à déclaration (seuil défini substance par substance) ; ces seuils sont détaillés dans le Tableau 10 ci-après. Les informations issues de ces deux bases de données ne peuvent donc pas être considérées comme exhaustives.

Tableau 10. Seuils de déclarations pour les industriels aux bases de données IREP et E-PRTR.

Seuils	Air (kg/an)	Eau (kg/an)	Eau (g/j)	Sol (kg/an)
IREP (Arrêté du 31/01/2008)	100	50	200	50
E-PRTR (Règlement 2006/166)	100	50	-	50

²⁶ European Pollutant Release and Transfer Register : <http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx> (consulté en octobre 2014).

CHROME ET SES COMPOSES

Tableau 11. Emissions du chrome et ses composés dans l'environnement évaluées à partir des données IREP et E-PRTR.

Base de données	IREP				E-PRTR	
	France				France	UE27
Emissions de chrome et ses composés en kg/an	2009	2010	2011	2012	2012	2012
Air	11 995	10 152	7 732	9 831	9 430	77 306
Eau (total)	372 772	475 489	371 184	335 378	301 000	453 080
- eau (direct)	354 166	454 723	355 585	300 633	n.d.	n.d.
- eau (indirect)	18 606	20 766	15 599	34 745	n.d.	n.d.
Sol	12 633	11 253	9 613	12 857 ²⁷	289	460

n.d. : non défini

La France a une place importante dans les émissions de chrome à l'échelle de l'Union Européenne. Les émissions vers l'eau et l'air représentent respectivement 66 % et 12 % du total des émissions déclarées dans l'UE (27) pour l'année 2012.

Les émissions en chrome vers l'air et l'eau entre 2009 et 2012 ont tendance à diminuer, avec une augmentation en 2011 pour l'air et en 2010 pour l'eau. Les rejets indirects dans l'eau semblent être en augmentation entre 2009 et 2012. Les émissions de chrome vers les sols sont relativement stables, avec une baisse en 2011.

Pour l'année 2011, les données de l'IREP sont cohérentes avec les émissions industrielles déclarées dans le registre européen des rejets et des transferts de polluants E-PRTR, sauf pour les émissions vers les sols. Lors de cette étude nous n'avons pas identifié de raisons à cette différence dans les chiffres, néanmoins, ces différences observables entre ces deux sources de données peuvent être en partie liées aux faits que :

- la base de données IREP peut contenir des informations volontairement fournies par les industriels sur les rejets non soumis à déclaration (rejets inférieurs aux seuils de déclaration) alors que, par construction, la base de données E-PRTR exclut la prise en compte de ces données ;
- la base de données IREP prend en compte les rejets d'un plus grand nombre de secteurs d'activité industrielle par rapport à ceux considérés dans E-PRTR.

²⁷ Dans la base de l'IREP, une valeur d'émission vers le sol de 26 700 kg/an a été donnée par Nestlé France SAS. Cette valeur semble aberrante et a donc été exclue.

CHROME ET SES COMPOSES

Dans la base de données IREP, les rejets en chrome hexavalent et ses composés sont distingués des autres composés du chrome. L'évolution de ses rejets industriels entre 2009 et 2012 de chrome hexavalent est présentée dans le Tableau 12 ci-après.

Tableau 12. Evolution des émissions de chrome hexavalent et ses composés dans l'environnement, à partir des données IREP.

Base de données	IREP			
	France			
Emissions de chrome hexavalent et ses composés en kg/an	2009	2010	2011	2012
Eau totale	1 213	727	958	921
- eau directe	781	671	867 ²⁸	440
- eau indirecte	432	56	91	481
Sol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. : non défini

Les émissions de chrome hexavalent vers les eaux sont plus de 300 fois inférieures à celle de chrome total.

A noter qu'il n'y a pas de données sur les rejets de chrome VI dans l'air et peu de données dans les sols.

²⁸ Dans la base de l'IREP, deux valeurs d'émission vers l'eau directe de 3 490 kg/an et 1 810 kg/an ont été données par respectivement SIAAP - site Seine aval et STEP - Seine Gresillons. Ces valeurs semblent aberrantes et ont donc été exclues.

CHROME ET SES COMPOSES

3.2 EMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES

Le chrome est émis dans l'atmosphère à la fois par des sources naturelles et anthropiques. A l'échelle régionale, les émissions atmosphériques naturelles (par remise en suspension de matière érodée) représentent environ 30-40 % des émissions totales (Swietlik *et al.*, 2010).

3.2.1 DONNÉES INS

En France, selon l'INS²⁹, les émissions de chrome atmosphériques, toutes sources confondues, en 2007 étaient réparties sur le territoire comme le montre la Figure 6 ci-après.

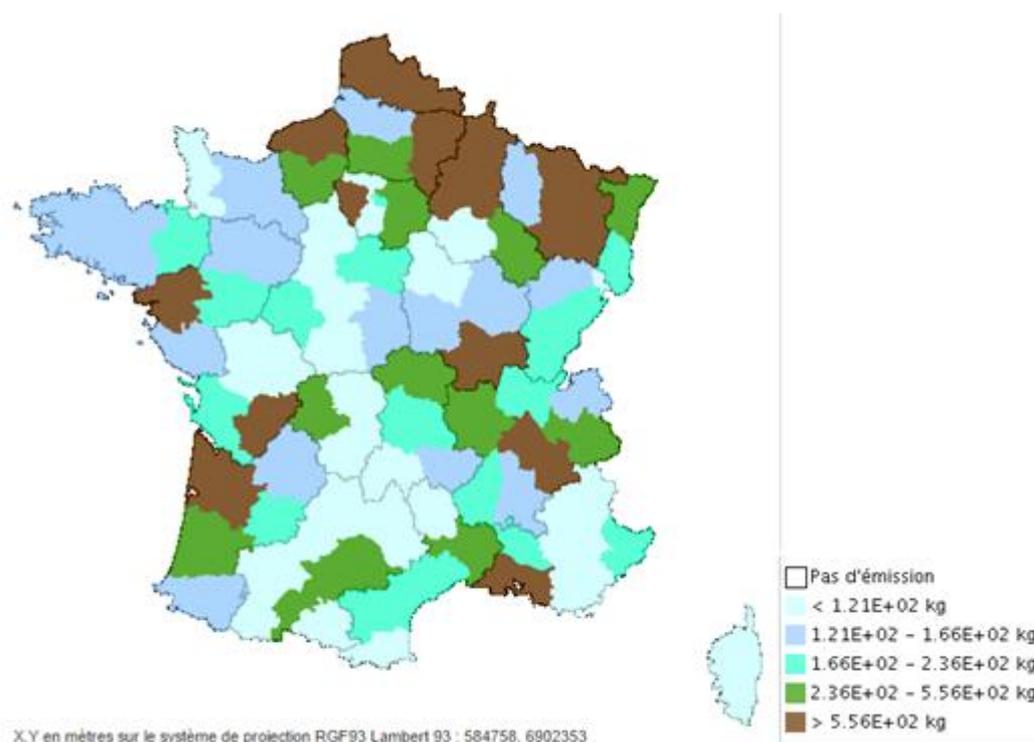


Figure 6. Répartition des émissions de chrome en France en 2007, d'après l'INS.

²⁹ Inventaire National Spatialisé des émissions atmosphériques développé par le MEDDE (consulté en mars 2015).

CHROME ET SES COMPOSES

Les départements ayant les émissions de chrome les plus importantes, sont le Nord, le Pas-de-Calais, la Moselle, la Meurthe-et-Moselle, les Vosges, l'Aisne, la Seine-Maritime, les Yvelines, la Loire-Atlantique, la Saône-et-Loire, l'Isère, les Bouches-du-Rhône, la Charente et la Gironde.

Parmi les dix premiers émetteurs industriels français répertoriés par l'IREP, deux sont situés dans les Bouches-du-Rhône, un en Moselle, un en Meurthe-et-Moselle et trois dans le Nord, ce qui explique que ces départements enregistrent des émissions importantes de chrome.

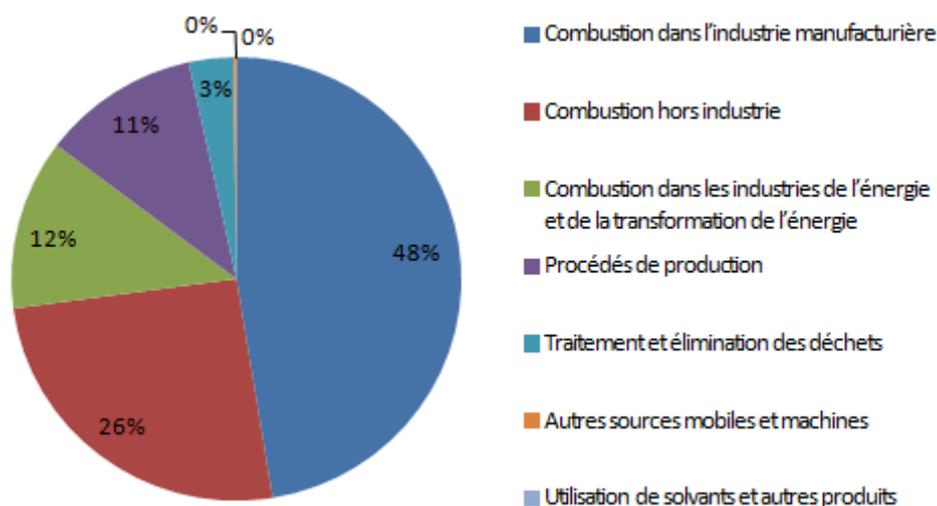


Figure 7. Secteurs émettant du chrome en France en 2007, d'après l'INS.

Les deux secteurs émettant le plus de chrome en France en 2007 étaient la combustion dans l'industrie manufacturière (48 %) et la combustion hors industrie (26 %).

Selon l'INS, les émissions totales de chrome vers l'atmosphère étaient en 2007 de 30 055 kg, tandis que les émissions industrielles de l'IREP étaient cette même année de 16 393 kg, soit environ 54 % des émissions de l'INS.

3.2.2 DONNÉES CITEPA

D'après le CITEPA, En 2012, les émissions atmosphériques de chrome en France tous secteurs confondus (industriels et autres) représentaient 24 tonnes.

CHROME ET SES COMPOSES

Selon le CITEPA, les trois principaux secteurs émetteurs étaient en 2012 :

- l'industrie manufacturière, représentant 51 % des émissions ;
- le secteur résidentiel/ tertiaire, pour 28 % ;
- la transformation de l'énergie, avec 12 %.

Dans le secteur de l'industrie manufacturière, les émissions de chrome dans l'atmosphère sont issues principalement :

- de la production des métaux ferreux (48 % des émissions du secteur de l'industrie manufacturière en 2012) en particulier des aciéries électriques et des fonderies de fonte ;
- des minéraux non métalliques et matériaux de construction (18 % des émissions du secteur en 2012) en particulier du fait de certaines installations de production de verre.

La forte baisse observée depuis 1990 dans ce secteur (-97 %, soit une diminution de 355 tonnes) s'explique principalement par la mise en place dans les aciéries électriques de dépoussiéreurs plus efficaces et plus nombreux.

Par ailleurs, les traces de ce métal dans les combustibles conduisent, au cours de la combustion, à des émissions atmosphériques de chrome relativement faibles par rapport aux émissions de l'industrie manufacturière.

L'évolution des émissions atmosphériques, en chrome par secteur d'activité, entre 1990 et 2013 est présentée sur la Figure 8 ci-après.

CHROME ET SES COMPOSES

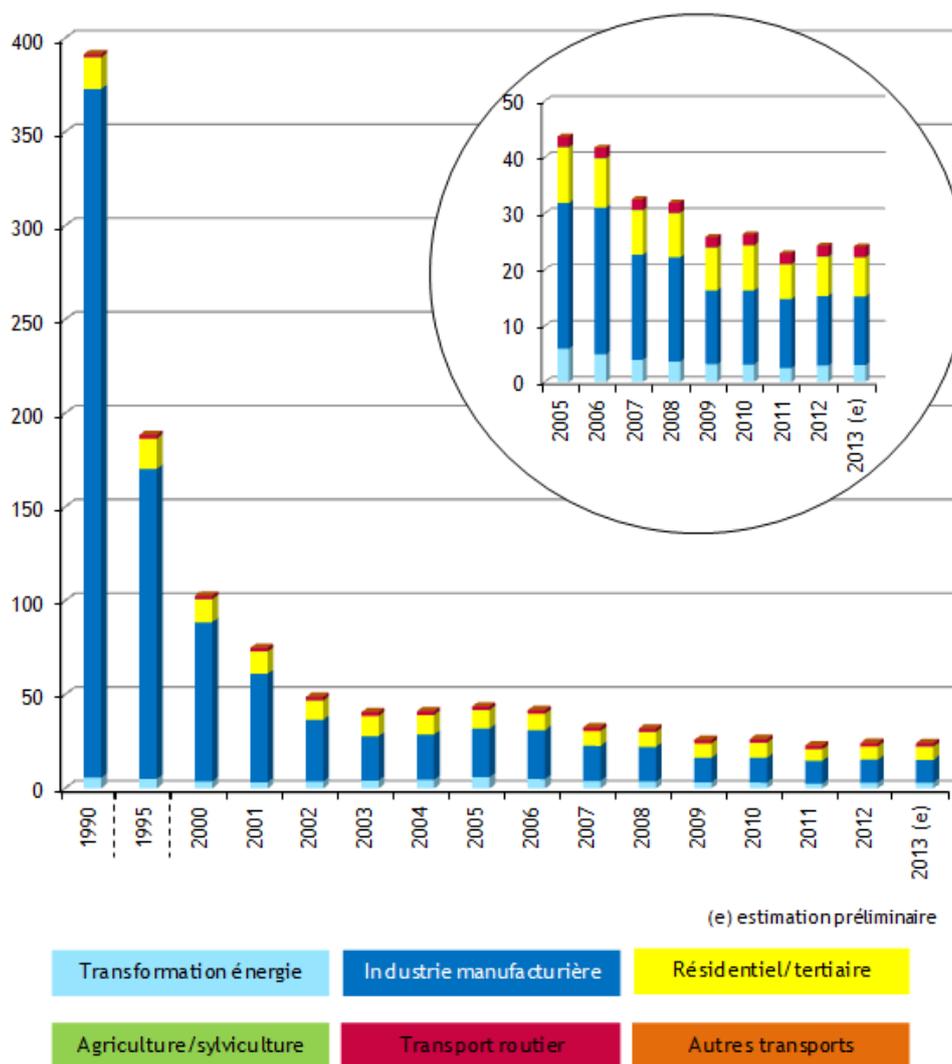


Figure 8. Evolution des émissions atmosphérique en chrome (en tonnes) en France, d'après le CITEPA.

CHROME ET SES COMPOSES

3.2.3 DONNEES E-PRTR (EUROPE)

D'après l'E-PRTR, en Europe, en 2012, les principaux émetteurs industriels de chrome vers l'atmosphère étaient la France (12 %), l'Allemagne (11 %), l'Estonie (11 %) et l'Espagne (11 %). Les secteurs significatifs étaient la production du fer et de l'acier brut incluant le moulage continu (44,5 %) et les centrales thermoélectriques et autres installations de combustion (25,1 %).

En France, d'après les données E-PRTR, en 2012, les secteurs les plus importants quant à leurs émissions de chrome et de ses composés dans l'atmosphère sont :

- la production du fer et de l'acier brut incluant le moulage continu (34,2 %) ;
- les traitements de surface des métaux et plastiques utilisant des procédés électrolytiques ou chimiques (29,5 %) ;
- les centrales thermoélectriques et autres installations de combustion (10,7 %) ;

Le secteur de la production du fer et de l'acier brut incluant le moulage continu émet plus de 3,2 tonnes de chrome et de ses composés.

3.3 EMISSIONS VERS LES EAUX

3.3.1 EMISSIONS INDUSTRIELLES

3.3.1.1 DONNEES RSDE (FRANCE)

La Figure 9 ci-après montre les principaux secteurs contributeurs aux flux de chrome, d'après les données RSDE³⁰ de 2014.

³⁰ Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux.

CHROME ET SES COMPOSES

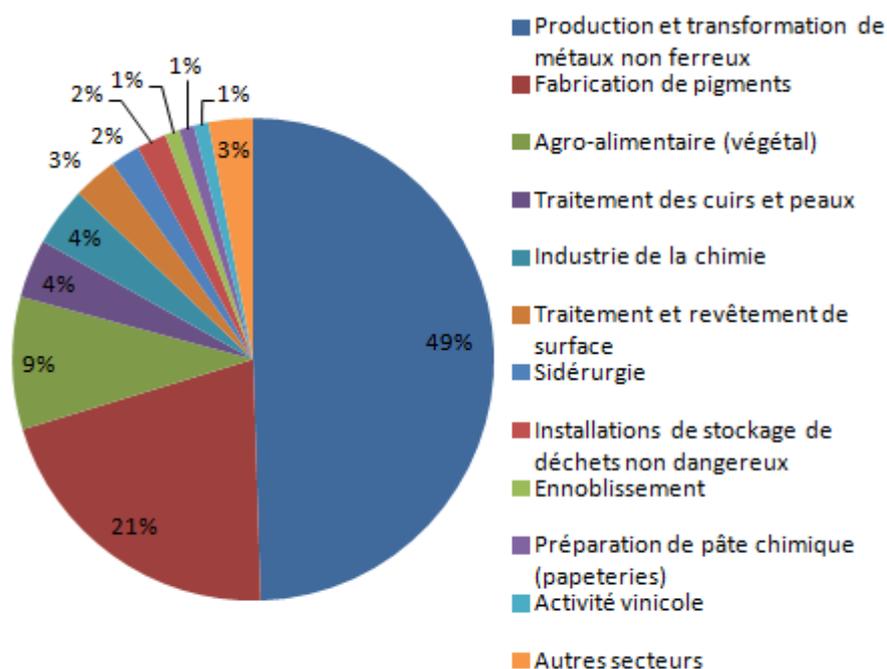


Figure 9. Secteurs contributeurs aux flux de chrome vers les eaux, données RSDE 2.

Le principal secteur d'activité mis en évidence par la Figure 9 est la production et transformation de métaux non ferreux qui représente 50 % des flux.

3.3.1.2 DONNEES E-PRTR (EUROPE)

En Europe, en 2012, les principaux émetteurs industriels de chrome et ses composés vers l'eau sont la France (66 % soit 300 574 kg) et l'Italie (14 % soit 65 285 kg).

A l'échelle des 27 pays de l'Union Européenne, le secteur émetteur le plus significatif est la production de métaux non ferreux à partir de minerais, de concentrés et de matériaux secondaires qui représente 63,6 % soit une quantité émise de 288 308 kg en 2012 vers le milieu aqueux.

A l'échelle de la France, en 2012, le secteur de la production de métaux non ferreux à partir de minerais, de concentrés et de matériaux secondaires est également le plus significatif avec une contribution de 95 % soit un rejet de 285 000 kg.

CHROME ET SES COMPOSES

3.3.2 ÉMISSIONS NON INDUSTRIELLES DANS LE MILIEU AQUATIQUE

3.3.2.1 RSDE STEU

La base de données RSDE STEU distingue les rejets de chrome, de chrome et ses composés et de chrome hexavalent. Pour toutes ces catégories, les rejets des STEU sont faibles, généralement inférieurs à la dizaine de microgrammes de chrome par litre.

3.3.2.2 AMPERES

D'après l'E-PRTR, à l'échelle des 27 pays de l'Union Européenne, les rejets des stations d'épuration urbaines représentent 14,5 % des rejets soit 65 905 kg. A l'échelle de la France, les rejets en chrome des stations d'épuration urbaines (STEU) représentaient, en 2012, 0,9 % des rejets soit 2 818 kg.

Le chrome est recherché dans le cadre du projet AMPERES³¹. Il a été quantifié dans plus de 90 % des eaux usées brutes de STEU étudiées. Les concentrations moyennes en chrome varient entre 1 et 10 µg/L. Le chrome a été quantifié dans plus de 70 % des eaux traitées secondaires à des concentrations comprises entre 1 et 10 µg/L et dans plus de 70 % des eaux traitées tertiaires à des concentrations comprises entre 0,1 et 1 µg/L (Coquery, 2011).

Le chrome est quantifié dans plus de 70 % des boues à des concentrations comprises entre 10 et 100 µg/L (Coquery, 2011).

Deux rendements sont disponibles :

- le rendement de la filière eau traduit la diminution de la concentration entre l'entrée et la sortie de la STEP : il est en moyenne de 85 % pour le chrome ;
- le rendement d'élimination global prend en compte le flux de micropolluants transférés vers la filière boues et le flux de micropolluants réintroduits dans la filière eau : il est inférieur à 30 % pour le chrome (Choubert, 2011).

3.4 EMISSIONS VERS LES SOLS

Les principaux apports anthropiques diffus en chrome et ses composés sont les retombées atmosphériques ainsi que l'épandage de boues de stations d'épuration (IFEN, 2010).

³¹ Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles.

CHROME ET SES COMPOSES

3.4.1 DONNEES EUROPEENNES SUR LES EMISSIONS (E-PRTR)

En Europe, en 2012, les principaux émetteurs industriels de chrome et ses composés vers les sols sont la France (63 % soit 289 kg), l'Allemagne (23 % soit 107 kg) et la Pologne (14 % soit 64 kg). Les activités les plus significatives sont l'élimination des déchets non dangereux (51,5 %), l'exploitation minière souterraines et les activités connexes (23,3 %), les stations de traitement d'eaux résiduaires urbaines (13,9 %), la production à l'échelle industrielle de produits pharmaceutiques (11,3 %).

En France, d'après les données de 2012, seules trois installations émettent du chrome vers les sols, leurs secteurs d'activité sont :

- l'élimination des déchets non dangereux (82 %, 237 kg/an) ;
- la production à l'échelle industrielle de produits pharmaceutiques (18 %, 51,9 kg/an).

3.4.2 BOUES DE STATIONS D'EPURATION

D'après ADEME-SOGREAH (2007), la teneur moyenne en chrome des boues de papeteries (primaires et mixtes) est de l'ordre de 34 mg/kg de matière sèche.

Les teneurs en chrome dans les boues résiduaires urbaines ont été analysées lors d'une vaste campagne de traitement statistique d'analyses réalisées par deux laboratoires entre 1998 et 2000 (plus de 4000 échantillons de boues), portant de façon homogène sur l'ensemble de la France (à l'exception de la Bretagne et Basse-Normandie). Les teneurs moyennes ont été estimées à 41,2 mg/kg de matière sèche avec une valeur maximale de 1505 mg/kg et valeur minimale de 0,5 mg/kg (Laboratoires Wolf Environnement *et al.*, 2001 cité par ADEME-SOGREAH, 2007).

En 2004, les teneurs en chrome des boues de la station d'épuration urbaine d'Achères (la plus importante STEP de France) ont été estimées à 105,4 mg/kg de matière sèche (ADEME-SOGREAH, 2007).

Les rejets de chrome sur les sols agricoles via les boues et composts (boues résiduaires urbaines, composts d'origine résiduaire, déchets d'industries non agroalimentaires et déchets d'industries agroalimentaires) sont de l'ordre de 8 % des rejets totaux sur les sols agricoles.

CHROME ET SES COMPOSES

3.4.3 LES ÉMISSIONS DIFFUSES AGRICOLES

Les engrais minéraux représentent 42 % des rejets de chrome sur les sols agricoles (ADEME-SOGREAH, 2007). Ces rejets sont principalement dus aux engrais phosphatés qui contiennent des impuretés (cadmium, chrome,...) présentes de façon naturelle dans les matières premières (phosphates) dont ils sont issus.

Les déjections animales, quant à elles, correspondent à environ 37 % des sources de chrome sur les sols agricoles (ADEME-SOGREAH, 2007). Celles-ci représentent les plus gros tonnages épandus sur les sols agricoles (près de 300 millions de tonnes de matière brute). L'origine du chrome est dans ce cas la complémentation en phosphore de l'alimentation qui peut apporter du chrome présent naturellement sous la forme d'impuretés dans les matières premières (phosphates).

Enfin, les amendements calciques et magnésiens correspondent à 5 % des rejets de chrome sur les sols agricoles (ADEME-SOGREAH, 2007).

3.4.4 RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES

D'après ADEME-SOGREAH (2007), les flux de retombées atmosphériques (moyenne des flux moyens départementaux) en chrome sont de l'ordre de 2,4 g/ha/an sur les sols agricoles soit une quantité de 70 tonnes/an pour une surface agricole de 29 554 440 hectares (flux calculés à partir de données de campagnes de mesures réalisées entre 2000 et 2002). Les surfaces concernées correspondent à la surface agricole utilisée de la France métropolitaine qui s'élève à environ 29,6 millions d'hectares. Ces retombées atmosphériques correspondent à environ 7 % des entrées de chrome sur les sols agricoles (ADEME-SOGREAH, 2007).

Les flux métalliques annuels déposés sur le bassin de la Seine (à l'amont de Poses) ont été estimés, en valeur moyenne entre 1994 et 2003 ; pour le chrome, les dépôts atmosphériques correspondent à un apport au sol (sur les forêts, prairies et sols cultivés du bassin) de 9,9 tonnes/an (PIREN-Seine, 2009).

CHROME ET SES COMPOSES

3.5 POLLUTIONS HISTORIQUES ET ACCIDENTELLES

BASOL³² est une base de données française sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. Le site internet de cette base de données permet d'effectuer des recherches par substance. La recherche des sites ou sols pollués (ou potentiellement pollués) par l'entrée chrome aboutit à un résultat de 1010 localisations en France (sur 5874 sites répertoriés), dont :

- 42 sites traités et libres de toute restriction ;
- 581 sites traités avec surveillance et/ou restriction d'usage ;
- 159 sites en cours de travaux ;
- 209 sites en cours d'évaluation ;
- 19 sites mis en sécurité et devant faire l'objet d'un diagnostic.

Parmi ces sites, 646 ont abouti à un impact dans les eaux souterraines (teneurs anormales) et 9 sites à l'arrêt d'un captage d'alimentation en eau potable.

La base de données E-PRTR différencie les émissions accidentelles. En 2012, en UE, il a été relâché accidentellement 6 kg de chrome dans l'air, dans le secteur de la production et de la transformation des métaux. Il a été aussi relâché accidentellement 80 kg de chrome vers les eaux, 9 kg par l'industrie chimique et 71 kg par le secteur du traitement des déchets et des eaux usées. Ces émissions accidentelles représentent une part minime (très inférieure à 1 %) des émissions de chrome vers l'environnement).

³² <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/recherche.php> (consulté en octobre 2014).

CHROME ET SES COMPOSES

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 COMPORTEMENT DU CHROME DANS L'ENVIRONNEMENT

La spéciation du chrome dans l'environnement dépend du potentiel redox, du pH, de la présence de composés oxydants ou réducteurs, de la cinétique des réactions redox, de la formation de complexes ou de sels insolubles et de la concentration totale en chrome (Commission Européenne, 2005).

La Figure 10 ci-après présente un schéma synthétique du transfert des métaux dans l'environnement continental (Gombert *et al.*, 2005).

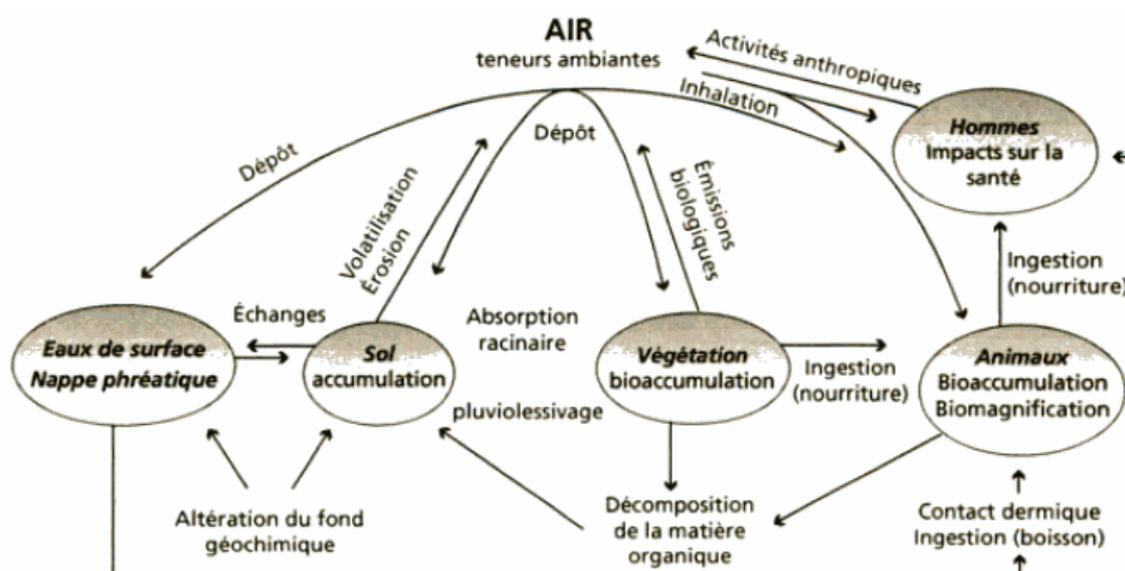


Figure 10. Transfert des métaux dans l'environnement continental, d'après Gombert *et al.*, 2005.

CHROME ET SES COMPOSES

Le chrome hexavalent est connu comme la forme la plus mobile du chrome dans les milieux terrestres et aquatiques tandis que le chrome (III) n'est généralement pas transporté sur de grandes distances en raison de sa faible solubilité et sa tendance à être absorbé dans la gamme de pH typique pour les sols et les eaux naturelles (Förstner, 1995).

4.1.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Concernant le transport du chrome dans les eaux naturelles, trois sous-systèmes (rivière, lac, et l'eau de mer) sont à distinguer. Les modalités de transport sont contrôlées par les conditions particulières qui prévalent dans ces sous-systèmes, comme la température, la profondeur, le degré de mélange, les conditions d'oxydation, et la quantité de matière organique. Le mécanisme de transport des métaux dans les rivières est associé principalement aux particules en suspension (Kotas et Stasicka, 2000).

Dans les eaux naturelles peu influencées par l'activité humaine, le chrome existe dans ses deux états d'oxydation stables, chrome (III) et chrome (VI). La présence et le rapport entre ces deux formes dépendent de divers processus, qui comprennent les réactions de réduction chimique et photochimique, des réactions de précipitation / dissolution et d'adsorption / désorption (Kotas et Stasicka, 2000). La nature et le comportement des formes diverses du chrome dans les eaux usées peuvent être très différents du cas des eaux naturelles en raison des conditions physico-chimiques différentes des effluents provenant de sources industrielles. La présence et la concentration de chrome dans les effluents rejetés dépendent essentiellement des composés impliqués dans les processus technologiques, du pH et de la matière organique et / ou des déchets inorganiques provenant de la transformation de la matière (Kotas et Stasicka, 2000).

La fraction dissoute du chrome (complexes de chrome III ou VI) est généralement très faible. Le chrome VI est très rapidement réduit par les sulfures et le fer en conditions anaérobies (Lachambre et Fisson, 2007).

La réduction du chrome par la matière organique des sédiments est beaucoup plus lente et dépend du type et de la quantité de matière organique ainsi que des conditions d'oxydoréduction. Une fois sous forme réduite, le chrome n'est pas susceptible de se réoxyder dans les conditions environnementales courantes, sauf en présence d'oxyde de manganèse. Le Cr(III) est généralement sous forme particulaire, adsorbé sur l'argile, les matières organiques ou les oxydes de fer (Lachambre et Fisson, 2007).

CHROME ET SES COMPOSES

4.1.2 DANS LE MILIEU TERRESTRE

Selon INERIS, 2005 :

- le chrome existe sous plusieurs degrés d'oxydation, principalement chrome III et un peu chrome VI ;
- le chrome VI est largement transformé en chrome III dans les sols et les sédiments (favorisé en conditions anaérobiques et à un pH faible) ;
- dans les sédiments et le sol, le chrome III s'adsorbe plus que le chrome VI, ce qui empêche son lessivage dans les eaux souterraines ou son absorption par les plantes (Bartlett et Kimble, 1976 cité par Kotas et Stasicka, 2000).

L'adsorption efficace par les sols tend à limiter l'effet des apports atmosphériques de chrome.

4.1.3 DANS L'ATMOSPHERE

Le compartiment atmosphérique joue un rôle important dans la dispersion des métaux. Dans l'atmosphère, la plupart des éléments métalliques se trouvent associés à des aérosols. La taille, la forme et la composition chimique des particules influencent fortement leur dispersion et leur durée de séjour dans l'atmosphère (Gombert *et al.*, 2005). La Figure 11 ci-dessous présente un schéma du cycle des métaux dans l'atmosphère.

CHROME ET SES COMPOSES

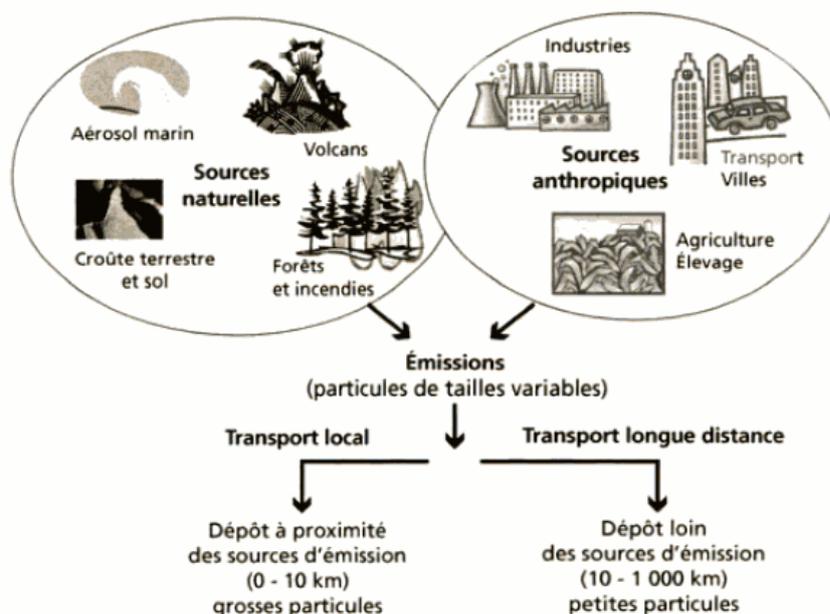


Figure 11. Emission, transport et dépôt des métaux sous forme d'aérosols, d'après Gombert *et al.*, 2005.

Le chrome est peu volatil (INERIS, 2005), et le chrome rejeté dans l'atmosphère l'est surtout sous forme de particules (Environnement Canada et Santé Canada, 1994).

Comme le chrome atmosphérique est associé en majeure partie à des matières particulaires, il est éliminé de l'atmosphère autant par les retombées sèches que par les précipitations. Le temps de séjour du chrome dans l'atmosphère est évalué à moins de 14 jours (Environnement Canada et Santé Canada, 1994).

Néanmoins, les particules contenant du chrome sont émises par des sources variées et donc différent en taille (diamètre des particules entre 0,2 à 50 μm). La taille des particules va influencer le transport du chrome dans l'atmosphère : les plus petites particules peuvent être transportées sur de longues distances. (Kotas et Stasicka, 2000).

Comme dans le compartiment aquatique, les réactions de complexation et d'oxydation vont influencer l'abondance et le rapport des différentes formes du chrome (Kotas et Stasicka, 2000).

CHROME ET SES COMPOSES

4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Le chrome a été analysé dans différents compartiments environnementaux en Europe. Le FOREGS (Forum of the European Geological Surveys Directors) a réalisé un programme de cartographie de références géochimiques à l'échelle européenne (Geochemical Baseline Mapping Programme), les résultats de ce programme sont présentés sous le nom d'Atlas Géochimique de l'Europe. Un extrait de ces résultats est présenté dans le Tableau 13 ci-après.

Tableau 13. Concentrations en chrome dans les différents milieux environnementaux à l'échelle de l'Union Européenne, données 2010, d'après le FOREGS.

Milieu	Unité	Nombre d'échantillons	Minimum	Médiane	Moyenne	Maximum
Sol (couche de surface)	mg/kg	845	< 3,0	60,0	94,8	6 230
Sol (couche profonde)	mg/kg	787	3,00	62,0	86,7	2 140
Eau	µg/L	806	< 0,01	0,38	0,792	43,0
Sédiment (cours d'eau)	mg/kg	852	< 3,0	63,0	92,8	3 320
Sédiment (plaine alluviale)	mg/kg	747	5,00	59,0	92,5	2 730

Le nombre d'échantillons pour chacun des milieux est conséquent. Les concentrations en chrome des milieux à l'échelle de l'Union Européenne sont donc bien assez bien connues.

Sur la base d'une comparaison des médianes, il apparaît que les milieux solides où les concentrations en chrome sont les plus élevées sont les sédiments des cours d'eau avec une concentration de 63 mg/kg puis les sols (couche profonde) avec une concentration de 62 mg/kg.

Les 806 échantillons d'eau analysés ont une concentration médiane en chrome de 0,38 µg/L. La valeur maximale mesurée est de 43 µg/L, elle correspond à un peu plus de 100 fois la valeur médiane.

CHROME ET SES COMPOSES

4.2.1 DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Les concentrations de chrome et de ses composés³³ dans les rivières et les lacs sont souvent comprises entre 0,5 et 100 nmol/L (Beaubien *et al.*, 1994 cités par Kotas et Stasicka, 2000) tandis que dans le milieu marin, les concentrations sont de l'ordre de 0,1 à 16 nmol/L (Richard et Bourg, 1991). Le chrome est présent dans les eaux douces du bassin Seine Normandie à des concentrations inférieures à 0,5 µg/L et entre 1 et 5 µg/L au niveau de l'estuaire de la Seine (analyse de 1995 à 2005). Dans les eaux marines, les concentrations en chrome (chrome IV) varient entre 0,09 à 0,12 µg/L (Agence de l'eau Seine-Normandie, 2009).

Des mesures mensuelles effectuées dans le Rhin, à Karlsruhe, en 2011, montrent des concentrations en chrome comprises entre inférieure à 0,2 et 1,6 µg/L avec une moyenne sur l'année de 0,6 µg/L. Des mesures similaires effectuées dans le Meuse, à Ham-sur-Meuse, en 2011, montrent des concentrations toujours inférieures à la limite de quantification de 1 µg/L.

Les teneurs en chrome dans les eaux de surface recensées par le FOREGS en 2010 (mesures effectuées selon les pays entre 1998 et 2001) sont présentées sur la Figure 12 ci-après, à l'échelle européenne.

³³ Composés du chrome non listés.

CHROME ET SES COMPOSES

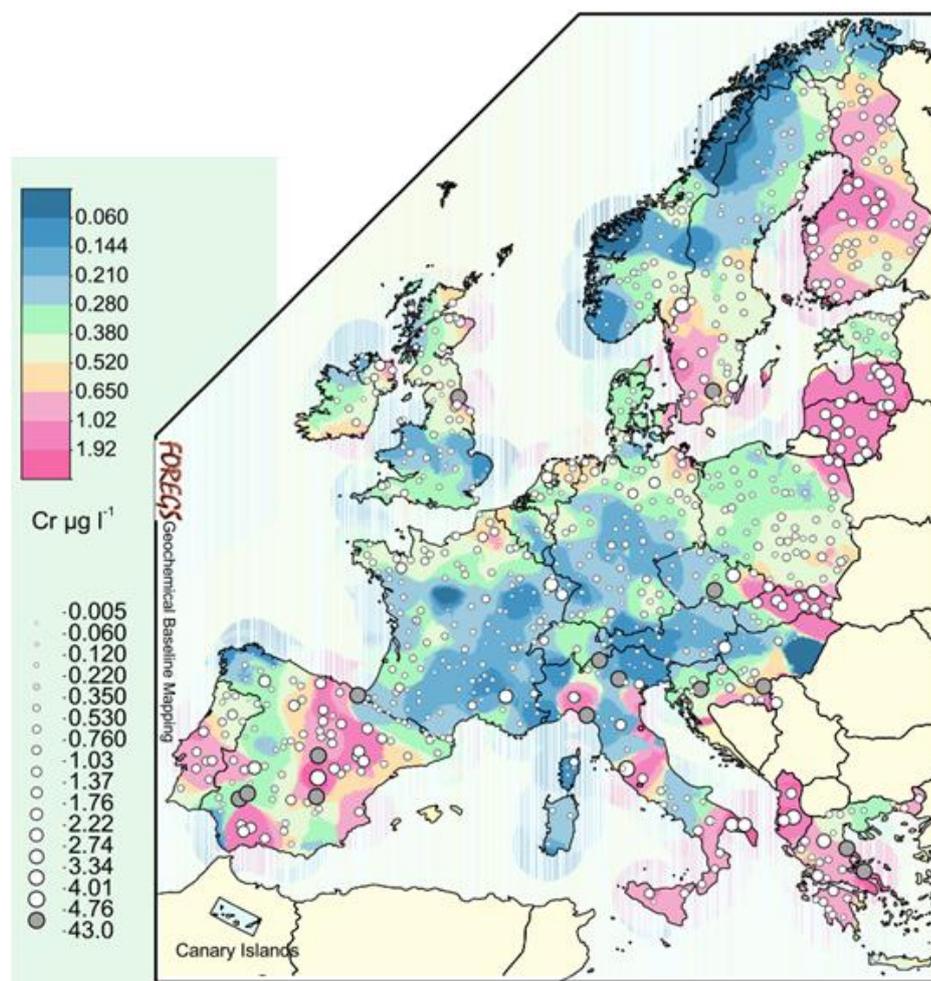


Figure 12. Distribution géographique européenne du chrome dans les milieux aquatiques, d'après le FOREGS.

On observe des niveaux faibles de concentrations en chrome (inférieures à $0,38 \mu\text{g/L}$) dans une grande partie des cours d'eau français, avec des niveaux maximaux dans le Nord.

CHROME ET SES COMPOSES

4.2.2 DANS LES SÉDIMENTS

Les distributions géographiques européennes du chrome dans les sédiments de couts d'eau et de plaines alluviales sont présentées dans les Figure 13 et Figure 14 ci-après.

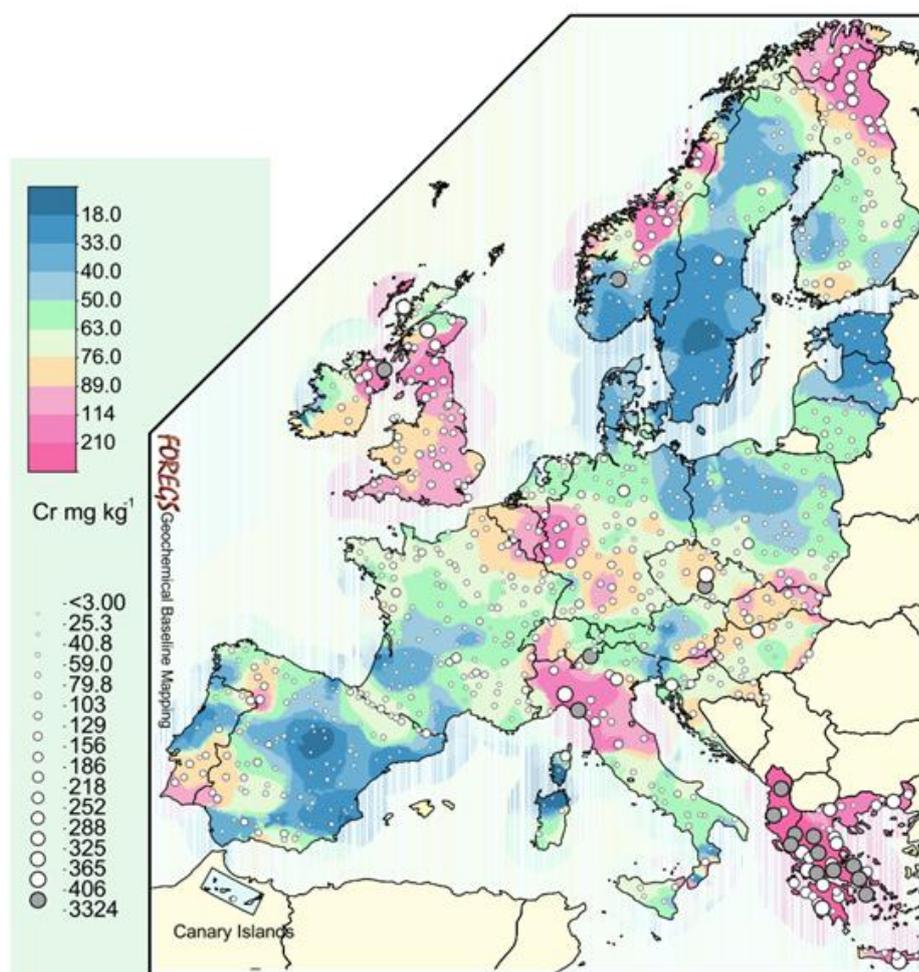


Figure 13. Distributions géographiques européennes du chrome dans les sédiments des cours d'eau, d'après le FOREGS.

CHROME ET SES COMPOSES

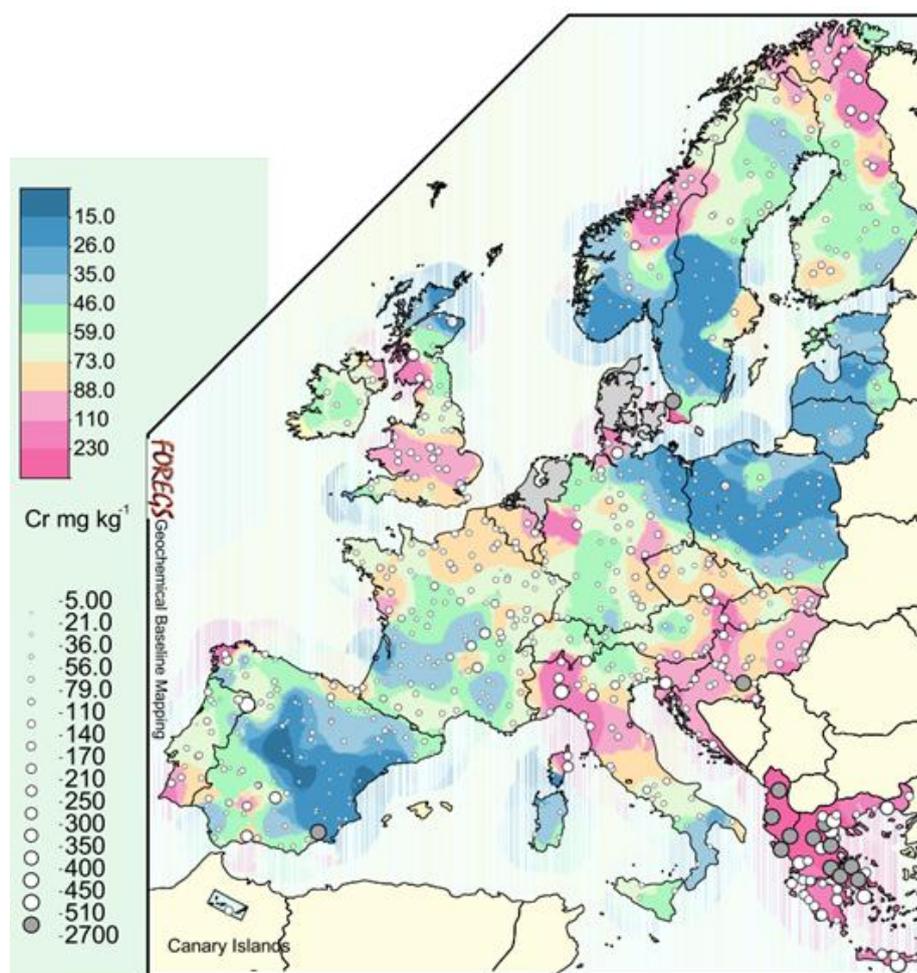


Figure 14. Distributions géographiques européennes du chrome dans les sédiments des plaines alluviales, d'après le FOREGS.

D'après FOREGS (2010), en France, la majorité du territoire est concernée par des concentrations supérieures à 50 mg/kg dans les sédiments des cours d'eau et à 46 mg/kg dans les sédiments des plaines alluviales. Une zone pauvre en chrome s'identifie clairement, la zone entre les bassins versant de la Garonne-Dordogne et de l'Adour jusqu'à l'intersection des bassins versants de la Seine et de la Loire.

CHROME ET SES COMPOSES

Concernant le bassin de la Seine, les niveaux de concentrations en chrome dans les cours d'eau (sédiments) sont inférieures à 200 mg/kg PS³⁴ tandis que la concentration moyenne en chrome dans les sédiments marins a été estimée à 49 mg/kg de PS (valeur enregistrée pour les ports français entre 1986-1988) (Agence de l'eau Seine-Normandie, 2009).

La différence des valeurs entre le FOREGS et l'Agence de l'eau Seine-Normandie s'explique par le fait que les cartes du FOREGS montrent le fond géochimique³⁵ et pas la carte de l'Agence de l'eau Seine-Normandie.

4.2.3 DANS LE MILIEU TERRESTRE

La principale source de chrome dans les sols naturels est l'altération de leurs matériaux d'origine. La concentration moyenne de cet élément dans divers types de sols varie entre 0,02 à 58 pmol/g (Richard et Bourg, 1991). Une augmentation de la concentration locale en chrome dans les sols provient, comme nous l'avons vu précédemment, des retombées atmosphériques, du lessivage des particules atmosphériques contenant du chrome ainsi que des boues issues des activités industrielles et non-industrielles.... (Kotas et Stasicka, 2000).

Les représentations des teneurs en chrome dans les sols des couches profondes et des couches de surface en Europe sont présentées sur les Figure 15 et Figure 16 ci-après (FOREGS, 2010).

³⁴ PS : poids sec

³⁵ Fond géochimique : composition naturelle en un élément, en un composé ou en une substance dans un milieu donné, en l'absence de tout apport extérieur spécifique, tel que l'activité humaine.

CHROME ET SES COMPOSES

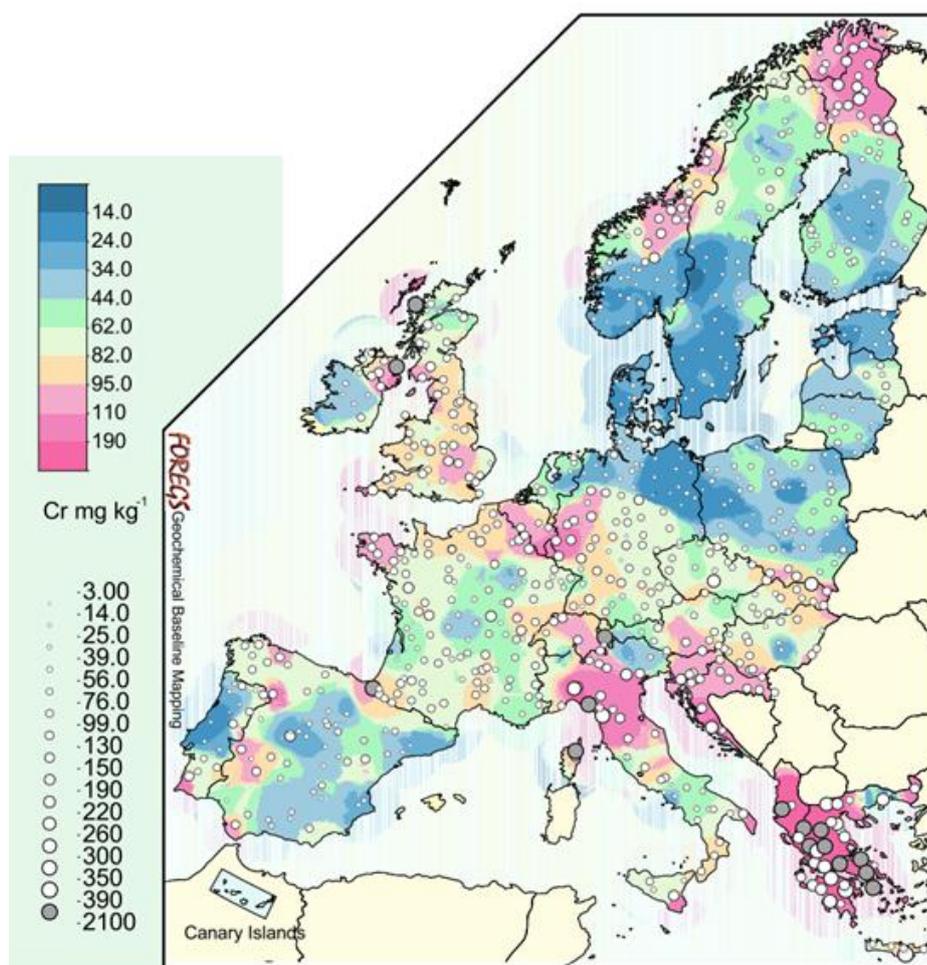


Figure 15. Distribution géographique des teneurs en chrome dans la couche profonde des sols, d'après le FOREGS.

CHROME ET SES COMPOSES

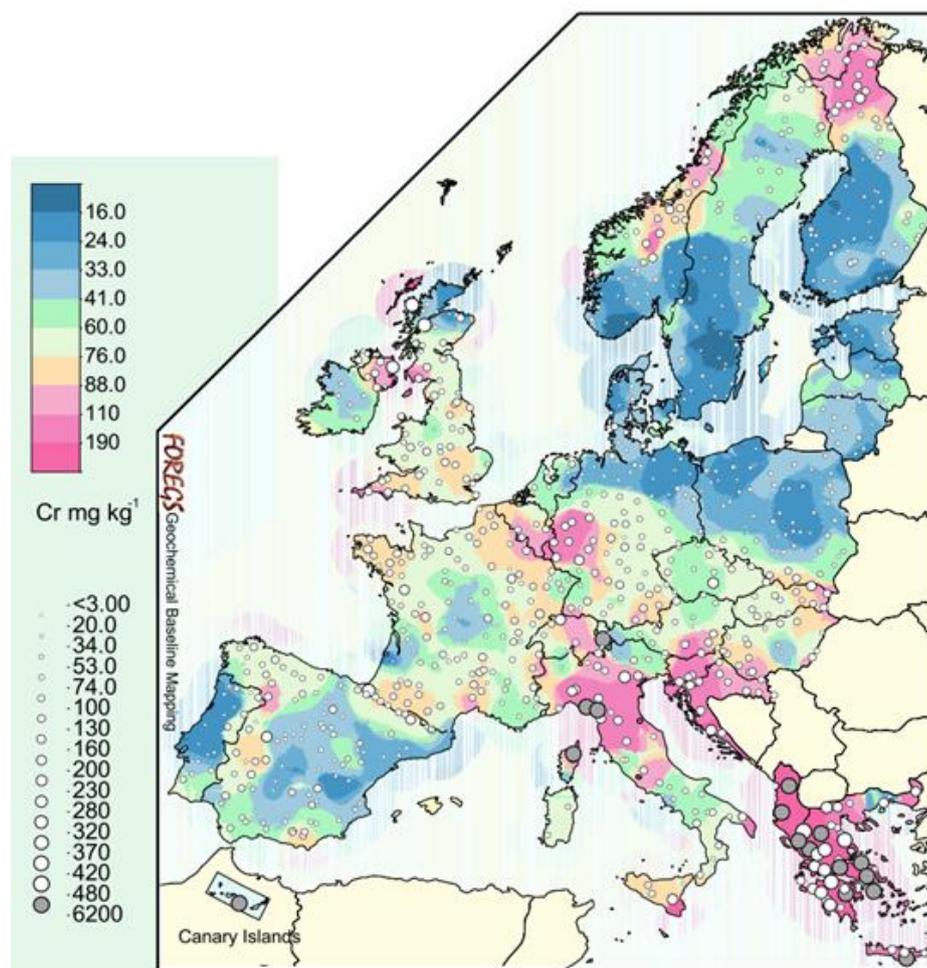


Figure 16. Distribution géographique des teneurs en chrome dans la couche superficielle des sols, d'après le FOREGS.

Les teneurs en chrome les plus importantes dans les sols français sont localisées dans le nord-est (bassin Lorrain) de la France et en Bretagne.

En France, une concentration médiane de 38 mg/kg a été obtenue à partir de 73 000 horizons³⁶ de sols labourés (INRA, 2010). Selon cette même source, les concentrations couramment observées dans les sols « ordinaires » sont comprises entre 10 et 90 mg/kg. Ces

³⁶ Un horizon est une couche du sol, homogène et parallèle à la surface.

CHROME ET SES COMPOSES

valeurs semblent concorder avec les valeurs du FOREGS, présentées à la Figure 16.

4.2.4 DANS L'ATMOSPHERE

Les plus faibles concentrations en chrome dans le compartiment atmosphérique ont été observées au Pôle Sud et sont de l'ordre de 5 à 13 pg/m^3 (Kotas et Stasicka, 2000).

Les concentrations moyennes en chrome sont comprises entre 1 ng/m^3 en milieu rural et 10 ng/m^3 en zone urbaine polluée (Kotas et Stasicka, 2000).

Dans les zones urbaines, ou à proximité des sources d'émission de chrome, les concentrations en chrome IV peuvent atteindre des valeurs de 20 ng/m^3 à côté d'une fonderie (Krystek et Ritsema, 2007) et entre 20-70 ng/m^3 autour d'une fonderie de ferrochrome (Mandiwana *et al.*, 2006).

Des mesures de concentrations atmosphériques en métaux traces ont été réalisées au Royaume-Uni sur plusieurs types de sites (urbain : résidentiel /industriel et rural) entre 1975-1978 et 1986-1989 (Lee *et al.*, 1994). La concentration moyenne en chrome était de l'ordre de 8,5 ng/m^3 entre 1975-1978 et de 5,6 ng/m^3 entre 1986-1989 en zone urbaine (réduction de 34 %). Pour les sites ruraux, les concentrations moyennes en chrome sont passées de 2,22 ng/m^3 entre 1975-1978 à 0,95 ng/m^3 entre 1986-1989 (réduction de 57 %).

En France, les données de bruit de fond dans l'environnement ont été recensées par l'INERIS en 2009 (INERIS, 2009). Les concentrations dans l'air ambiant proviennent essentiellement des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air entre 2005 et 2008. Les concentrations moyennes de chrome varient de 1 à 2 ng/m^3 en milieu rural, de 1 à 4 ng/m^3 en milieu urbain et atteignent jusqu'à 10 ng/m^3 à proximité d'incinérateurs d'ordures ménagères. Une concentration de 316 ng/m^3 (moyenne hebdomadaire maximale) a été mesurée aux abords d'une aciérie lors d'une campagne de mesures réalisée en 2006. Cette valeur maximale a été enregistrée lors d'une semaine au cours de laquelle les conditions météorologiques étaient particulièrement favorables au passage des polluants à proximité du site de prélèvements.

En raison du tabagisme, les concentrations en chrome dans l'air intérieur peuvent être 10 à 400 fois supérieures à celles mesurées en air extérieur (approximativement 1000 ng/m^3) (OMS, 2003).

CHROME ET SES COMPOSES

5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

Les techniques alternatives et les substituts au chrome et à ses composés sont présentés pour les principaux secteurs émetteurs industriels (métallurgie/traitement de surface, bois tannage, pigments et colorants).

5.1 REDUCTION DES EMISSIONS

5.1.1 TRAITEMENT DES EFFLUENTS URBAINS

D'après Coquery et al. (2011), pour les effluents urbains, le traitement primaire par décantation a un rendement supérieur à 70 % pour le chrome.

Les traitements secondaires présentant des rendements supérieurs à 70 % pour le chrome sont :

- par décantation primaire et boues activées ;
- par décantation primaire physico-chimique et biofiltre ;
- par boues activées.

D'après cette même source, pour les zones rurales, des traitements secondaires plus rustiques, présentant également des rendements supérieurs à 70 %, peuvent être mis en place :

- par biodisque et filtre d'écoulement vertical ;
- par décantation primaire et lagune ;
- par lit bactérien et filtre d'écoulement vertical.

Néanmoins, une partie importante du chrome passe dans les boues, dans lesquelles il est quantifié à une fréquence supérieure à 70 %.

CHROME ET SES COMPOSES

5.1.2 TRAITEMENT DES EFFLUENTS INDUSTRIELS

Des mesures peuvent être mises en place pour réduire les émissions de chrome, en particulier sous ses formes hexavalentes, soit par réduction à la source soit par traitement des effluents.

Certaines techniques sont détaillées notamment dans les documents de référence (BREF) relatifs aux meilleures techniques disponibles (MTD) des secteurs concernés, principalement :

- Traitement des déchets (Commission Européenne, 2006b) ;
- Traitement de surface des métaux et matières plastiques (Commission Européenne, 2006a) ;
- Industries des métaux non ferreux : production de chrome métal (Commission Européenne, 2001a) ;
- Transformation des métaux ferreux : chromage de l'acier (Commission Européenne, 2001b) ;
- Chimie inorganique de spécialité : production de pigments (Commission Européenne, 2007) ;
- Tannerie (Commission Européenne, 2003).

Le traitement des rejets est possible selon des techniques éprouvées (INERIS, 2010a) :

- Pour les rejets liquides, le traitement se fait en 2 étapes : réduction de Cr(VI) en Cr(III), souvent en pH acide avec du bisulfite de sodium, puis neutralisation et précipitation des sels trivalents (hydroxydes). Le traitement est complété par une floculation et une séparation solide/liquide.
- Les émissions atmosphériques, sous forme de particules ou d'aérosols, peuvent être limitées grâce à des filtres, des cyclones, ou des électrofiltres.
- Les déchets solides peuvent être stockés dans des décharges adaptées, pour éviter la lixiviation du chrome VI dans les eaux souterraines.

Quelques exemples de techniques MTD, extraites des documents BREF pré-cités, et visant à la réduction des émissions du chrome (VI ou total) sont présentés dans le rapport INERIS (2010a) et sont repris dans le Tableau 14 suivant.

CHROME ET SES COMPOSES

Tableau 14. Exemples de techniques visant à la réduction des émissions de chrome, d'après INERIS (2010a).

	Milieu de rejet	Meilleures techniques disponibles	Références
Déchets contenant du chrome	Déchets aqueux	Eviter le mélange de déchets contenant du Cr(VI) avec les autres déchets Réduction du Cr(VI) en Cr(III) Précipitation du Cr(III)	Commission Européenne, 2006b
Production de chrome métal	Air	Épuration des effluents gazeux provenant des chambres de réaction et des étapes de manipulation des matières premières et des produits par des filtres à manches.	Commission Européenne, 2001a
	Eau	Cycles d'eau fermés pour les laveurs humides, et les systèmes de refroidissement. Traitement des eaux usées avec recyclage autant que possible.	
	Déchets	Réutilisation du laitier de chrome alumine comme matière première dans l'industrie de l'acier et des réfractaires.	
Chromage de l'acier	Air	Couverture des bains.	Commission Européenne, 2001b
	Eau	Traitement et réutilisation de la solution de passivation. Traitement des eaux résiduaires par précipitation et filtration/floculation.	
Tannage chrome	Eau	Meilleure efficacité du tannage au chrome : optimisation des conditions du bain pour une meilleure absorption (jusqu'à 80 %). Méthodes de tannage au chrome à «haut épuisement» (absorption jusqu'à 90 %). Récupération du chrome des effluents par précipitation et séparation (rendement supérieur à 95 %) et réutilisation dans le processus de tannage.	Commission Européenne, 2003
Chromage dur ou décoratif	Air	Réduction des émissions dans l'air par des techniques consistant notamment à recouvrir la solution ou la cuve.	Commission Européenne, 2006a
	Eau	Réalisation d'un circuit fermé pour le chrome hexavalent.	
Fabrication de pigments	Eau	Réduction du Cr(VI) en Cr(III), par exemple à l'aide de sulfite ou de sulfate de fer (II), puis précipitation et floculation des hydroxydes trivalents. Récupération des résidus de filtration dans le processus de fabrication.	Commission Européenne, 2007
	Déchets	Hydroxyde de chrome provenant de la réduction du Cr(VI) en Cr(III). Peut être réutilisé, vendu à d'autres industries ou éliminé dans une décharge contrôlée.	

CHROME ET SES COMPOSES

Exemples concrets de traitement des effluents :

○ Société Chrome Dur Industriel Dufresnoy

Un exemple de retraitement des effluents (aqueux et gazeux) est présenté par la DRIRE Poitou-Charentes (DRIRE Poitou-Charentes, 2010). La société Chrome Dur Industriel Dufresnoy réalise le dépôt électrolytique de chrome sur tout type de pièces métalliques.

« En 2000, L'entreprise s'est équipée d'une tour de lavage à double rideaux d'eau pour traiter les émissions à l'atmosphère. L'air chargé en chrome VI, aspiré en permanence au-dessus des baignoires, passe dans le séparateur de gouttes puis dans la tour de lavage. Cet équipement, basé sur le principe de nettoyage par flux inversé d'air et d'eau, est contrôlé régulièrement par une société spécialisée. La mise en place de cet équipement et l'installation de baignoires mortes jouxtant les baignoires principales de traitement a permis une forte réduction de la consommation d'eau et par voie de conséquence de traitement des rejets. L'entreprise a ainsi pu s'orienter progressivement vers le zéro rejets d'eau. Pour parvenir à cet objectif, un nouveau bâtiment, abritant 4 cuves de stockage, placées sous rétention, a été construit. Ce sont ainsi entre 80 et 100 m³/an de rejets aqueux qui partent en centre de traitement de déchets spécialisés plutôt qu'au milieu naturel. [...] L'accent est mis sur le recyclage et la réutilisation des baignoires ou composés chromés. Les baignoires mortes sont ainsi utilisés pour réajuster les baignoires principales de traitement. L'eau déminéralisée produite par l'entreprise vient ensuite compléter ces baignoires mortes. Tous les 2 mois, les baignoires sont filtrés avec des membranes à 5 µm pour optimiser leur durée de vie. L'entreprise Chrome Dur finalise ainsi en 2004 sa phase de remise en conformité. Sur 5 ans, ce seront près de 800 000 euros qui auront été investis par cette petite structure implantée en milieu rural. »

CHROME ET SES COMPOSES

○ Usine Delachaux

Un autre exemple de traitement des effluents nous a été communiqué (Société Delachaux, 2010). Dans l'usine Delachaux de Marly (fabrication de chrome métal), les traitements des fumées, des poussières et des effluents aqueux sont les suivants :

- Les fumées sont filtrées et lavées à l'eau. L'effluent sortant, contenant du chrome IV, est neutralisé avant de subir une « déchromatation » au bisulfite. La correction du pH permet aux hydroxydes de chrome formés de précipiter. Les boues contenant ce précipité sont envoyées en décharge spécialisée.
- L'effluent gazeux contenant des poussières est envoyé dans des filtres de diamètres de coupure différents puis il est évacué par une cheminée. Les particules sont réutilisées dans le procédé.
- Les effluents aqueux sont envoyés vers une station d'épuration interne. Le système de traitement des effluents aqueux comprend une rétention et une écluse. La qualité de l'eau est analysée sur site : si elle correspond aux normes, les effluents traités sont rejetés dans le cours d'eau (ce rejet est de 30 m³ par jour). Il existe également un système de stockage pouvant récupérer les eaux pendant deux semaines en cas de problème.

5.1.3 SECTEUR DE LA METALLURGIE ET DU TRAITEMENT DE SURFACE

Le Tableau 15, ci-après, est extrait du rapport de INERIS (2010b) sur les apports des MTD (Meilleures Techniques Disponibles) pour respecter les objectifs de réduction des rejets de substances dangereuses dans le milieu aquatique et l'atteinte du bon état des masses d'eau, dans le secteur du traitement de surface.

Il présente les différentes techniques applicables pour la réduction des rejets des différentes substances dangereuses concernées par ce secteur (et notamment pour le chrome et ses composés). Il a été réalisé à partir des données disponibles dans le BREF Traitement de surface des métaux et des matières plastiques (Commission Européenne, 2006a) et d'une recherche bibliographique.

CHROME ET SES COMPOSES

Tableau 15. Meilleures techniques disponibles pour la réduction des rejets du chrome et de ses composés dans le secteur du traitement de surface.

les MTD	Cr et ses composés			Commentaires
	Cr III	Cr total	Cr VI	
Techniques de traitements des rejets (STEP)				
Dé-chromatation	--*	++	++	la déchromatation consiste à réduire le chrome VI en chrome III moins toxique et insolubilisable. Une agitation est nécessaire pour assurer un bon contact solution/réactifs, ainsi qu'une ventilation. Quelques réducteurs pouvant être utilisés : NaHSO *la production des Cr III est le but recherché par la mise en place de cette technique
Dé-cyanuration				
Techniques physico-chimiques classiques (neutralisation, floculation, coagulation et filtre presse etc.)	++	++	++	
Résine échangeuse d'ions	++	++	++	Il est nécessaire de ne jamais mélanger des eaux contenant des chromes et des cyanures. Cette technique est très efficace pour le plomb, le chrome et le cadmium
Osmose inverse		+	+	L'osmose inverse peut être performante pour éliminer les métaux lourds en faible concentration, bien que dans des conditions aérobiques, les oxydes métalliques peuvent boucher les membranes
Traitement par charbon actif				
Ultrafiltration	++	++	++	
Centrifugation		++	++	
Electrolyse	--	++	++	
Electrodialyse				les membranes doivent être protégées, les solides de diamètre supérieur à 10 mm doivent être éliminés à l'aide d'une étape de pré-filtration.

CHROME ET SES COMPOSES

les MTD	Cr et ses composés			Commentaires
	Cr III	Cr total	Cr VI	
Techniques de prévention				
Récupération par injection de l'eau de rinçage provenant du premier rinçage (a priori le rinçage mort) dans la solution de traitement	++	++	++	
Traitement sur support (montage)	++	++	++	
Positionnement des pièces sur support	++	++	++	Le bon positionnement des pièces sur le support permet l'écoulement de la solution et évite les rétentions sur les pièces qui demandent plus de rinçage.
Augmentation du temps d'égouttage	++	++	++	
Traitement au tonneau	+	+	+	Peut avoir des bons résultats en maîtrisant le diamètre des trous, bien adapter le nombre et le temps de rotation, appliquer un soufflage des tonneaux sur le bain (attention aux dégagements dans l'air ambiant)
Changement de propriété des solutions de traitement	++	++	++	température, concentration, ajout d'agents mouillants : - L'augmentation de la température du bain réduit la viscosité ce qui implique une réduction d'entraînement. - La diminution de la concentration joue sur l'entraînement en réduisant la quantité du matériau contenu dans la solution perdu, réduisant également la tension superficielle et la viscosité des solutions - L'ajout d'un agent mouillant permet de réduire la tension superficielle.
Aspiration ou soufflage			++	Applicable dans le cas de traitement sur support ou tonneau.

CHROME ET SES COMPOSES

les MTD	Cr et ses composés			Commentaires
	Cr III	Cr total	Cr VI	
Utilisation des eaux de rinçages pour composer les pertes par évaporation	++	++	++	
Utilisation des Eco-rinçages ou pré trempe	++	++	++	Dans certains traitements, cette technique peut poser des problèmes.
Rinçage par pulvérisation	+	+	+	Cette technique peut être appliquée soit au dessus du bain ou dans une cuve vide. La plus efficace est de l'appliquer au-dessus du bain de traitement.
Rinçage chimique	+	+	++	L'application de cette technique nécessite une réaction chimique appropriée qui peut facilement être réalisée dans la première cuve de récupération des pertes.
Techniques de rinçage unique (statiques ou morts)	+	+	++	
Rinçages multiples statiques (un triple rinçage)	+	+	++	
Double rinçage statique suivi d'un rinçage recyclé en continu	++	++	++	
Rinçage en cascade	++	++	++	
Substitution				
la substitution			+	Possibilité de remplacer le traitement utilisant du chrome par : - par l'utilisation du Chrome froid - utilisation de chrome trivalent à base de chlorure (chromage électrolytique) - traitement de dépôt électrolytique au sulfate de chrome trivalent
++	très efficace			
+	efficace			
--	n'est pas efficace			
	pas d'information ou en cours d'étude			

CHROME ET SES COMPOSES

La Bioremédiation serait également un traitement pouvant être utilisé pour les effluents. Différentes bactéries peuvent également être utilisées pour le traitement des effluents industriels. Celles-ci réduisent le chrome hexavalent en chrome trivalent avec des rendements respectifs de 85 % et 81 % au bout de 96 heures (Zahoor et Rehman, 2009) et (Srivastava et Thakur, 2006).

5.1.4 SECTEUR DU BOIS

L'utilisation du trioxyde de chrome et du dichromate de sodium en tant que substance active dans les produits de préservation du bois est interdite depuis septembre 2006. Cependant, l'utilisation de chrome en tant qu'additif anticorrosion et fixateur reste possible sous certaines conditions et après autorisation au niveau national.

Pour les bois ayant déjà été traités avec des formulations CCA, une revue des différentes technologies utilisables pour leur gestion a été publiée (Helsen et Van den Bulck, 2005). Les principales technologies identifiées sont :

- l'extraction chimique (solubilisation des métaux à l'aide de solvants ou d'agents complexants) ;
- la bioremédiation (conversion des métaux lourds en composés métalliques solubles par des bactéries ou des champignons) ;
- l'électrodialyse (solubilisation des métaux à l'aide d'un courant électrique) ;
- le traitement thermique (combustion ou incinération, gazéification et pyrolyse) (Coudert, 2013).

Ces technologies sont nombreuses mais ont un certain nombre de limites pour leur mise en œuvre au niveau économique, technique ou réglementaire.

CHROME ET SES COMPOSES

5.2 TRAITEMENT DE SOLS CONTAMINES

Un exemple de traitement in situ de site pollué consistant à réduire du chrome hexavalent en chrome trivalent non lixiviable, et immobilisable sur place est décrit dans un rapport du BRGM (BRGM, 2004). Un traitement de toute la zone polluée du site a été réalisé par de l'hydrosulfite de sodium avec une immobilisation du chromate par un inoculum bactérien additionné des nutriments. Le procédé de stabilisation in situ du chrome se pose comme une alternative économique à l'excavation suivie d'un traitement hors sol ou d'un stockage. Les coûts de traitement sont évalués de 3 à 5 fois plus économique par rapport à une excavation et mise en décharge (BRGM, 2004).

5.3 ALTERNATIVES AUX USAGES DU CHROME

5.3.1 SECTEUR DE LA METALLURGIE ET DU TRAITEMENT DE SURFACE

5.3.1.1 LE CHROMAGE DUR

Le Chromage dur est un procédé électrolytique qui permet de déposer une couche de chrome métallique. L'objectif est de fournir des propriétés mécaniques anti-frottement, anticorrosion et de dureté au matériau recouvert.

Les principaux procédés alternatifs au chromage dur, tous secteurs d'application confondus, sont les suivants :

- *Traitements électrolytiques différents :*
 - Composés du chrome III électrolytique (INRS, 2013 ; RPA, 2005). Le projet ECOCHROM³⁷ a démontré que, s'il n'existe aucun bain universel, et si certaines applications du Cr VI ne sont pas remplaçables par le Cr III, de nombreuses applications industrielles (environ 50 % du marché du chromage dur), notamment dans les PME pour des pièces classiques et de formes simples, sont attendues. Le remplacement par le Cr III permettra dans ce cas de substantielles réductions de coût par rapport au Chrome VI (notamment du fait d'importantes économies d'énergie, autre argument en faveur de ce procédé) ;
 - Bains électrolytiques associant le nickel et d'autres composés : Nickel/Tungstène/Bore, Nickel/Tungstène/Silicones/Carbures, Etain/Nickel, Nickel/Fer/Cobalt, Nickel/Tungstène/Cobalt (INRS, 2013 ; RPA, 2005)
 - Dépôt électrolytique sans nickel (étain/cobalt ; cobalt/phosphore) (RPA, 2005).

³⁷ ECO-efficient and high performance hard CHROME process

CHROME ET SES COMPOSES

- *Traitements chimiques (réaction chimique sans électrolyse) :*
 - « Nickel chimique » Il s'agit de l'association de Nickel avec l'un des composés suivants : tungstène, bore, diamant synthétique, Phosphore, PTFE (RPA, 2005)
 - Dépôt chimique en phase vapeur (halogénures métalliques ou composés organométalliques) (RPA, 2005).

- *Traitements physiques :*
 - PVD : Physical Vapor Deposition. Cette famille de procédés consiste à condenser des vapeurs de céramiques métalliques sur la pièce que l'on place dans une enceinte hermétique (carbures de tungstène, nitrures) (RPA, 2005). Il s'agit d'une technologie mûre, largement industrialisée, utilisable sur de nombreux substrats mais qui rencontre des limites pour les pièces de forme complexe et une productivité moindre que le chrome VI électrolytique (source : communication personnelle, Université de Franche-Comté, LERMPS) ;
 - CVD : Chemical Vapor Deposition. Dans ce procédé analogue à la PVD, le matériau déposé possède des propriétés réactives destinées à conférer les propriétés recherchées pour le substrat (dureté, anti-corrosion, anti-frottement,...). Les composés utilisés sont métalliques (tungstène, nickel, molybdène,...) (INRS, 2013);
 - DLC (Diamond Like Carbon) : un peu difficile à classer, ce procédé combine CVD et PVD pour déposer au final une couche de carbone dur amorphe.

- *Traitements thermiques :*
 - Projection/Pulvérisation thermique "High Velocity Oxygenated Fuel (HVOF) flame spraying". Ce procédé implique la projection à haute température de composés comprenant des combinaisons des métaux suivants : Tungstène, Molybdène, Nickel, Chrome, Bore, Cobalt, Fer,.... Il s'agit d'un procédé en général automatisé (RPA, 2005);
 - Pulvérisation thermique plasma (INRS, 2013 ; RPA, 2005). Ce procédé consiste à projeter à très haute température un oxyde de chrome III sur la pièce à traiter.
 - Pulvérisation cryogénique ;
 - Sheradisation / Diffusion thermique : ce procédé consiste à faire diffuser des matériaux (à base de Zinc, nitrures) dans les couches superficielles d'un support métallique.

CHROME ET SES COMPOSES

○ *Traitements thermochimiques :*

- Cémentation : enrichissement en carbone (grâce à une atmosphère gazeuse appropriée) de la surface de certains aciers ;
- Carbonitruration : procédé analogue mais un mélange de carbone et d'azote est utilisé ;
- Nitruration : procédé analogue, mais n'impliquant que de l'azote : le principe est de faire diffuser l'azote dans la pièce et former un film de nitrure de fer à sa surface ;
- Induction : le chauffage d'un acier par induction permet de lui conférer des propriétés de résistance superficielle.

Les procédés les plus étudiés et cités comme alternatives potentielles sont le Cr III électrolytique, le Nickel chimique, le PVD et l'HVOF.

Le Tableau 16 suivant présente les différentes alternatives au chromage dur par secteur d'activité.

CHROME ET SES COMPOSES

Tableau 16. Alternatives au chromage dur selon les secteurs d'activité, d'après notamment des données CETIM, et les sites internet des sociétés citées.

Secteur d'activité	Application du chromage dur	Alternatives	Commentaires
Aéronautique	trains et vérins d'atterrissage vérins de commande	procédé HVOF	Part de marché significative et en progression, qu'on peut estimer de l'ordre de 50 %
	pour les pièces ne pouvant pas être traitées en HVOF	procédés électrolytiques divers (dont Ni/Carbures de silicium)	développement aux USA, et en phase d'industrialisation
	petites pièces	Chromage III électrolytique	
	pièces de moteurs (pales de turbines)	procédés plasmas	
Automobile	chrome décor	chrome électrolytique trivalent	non valable pour des épaisseurs supérieures à 20 µm (qualité du dépôt, lenteur et faible rendement du Cr III)
	Fabrication de certains amortisseurs	procédé PVD	-Difficulté en termes de coût d'investissement (rythme de production plus faible) - Le procédé hybride PVD+PACVD pourrait se développer dans l'automobile -la société allemande Rheinmetall utilise la PVD pour des amortisseurs et des parties de moteurs diesel fonctionnant à très haute pression, la demande est en très forte croissance (Audi, Mercedes-Benz, BMW).
	segments de moteurs diesel suralimentés	projection plasma	
	pistons de freins, tiges de vérins peu sollicitées, axes de transmission	nickel-carbure	

CHROME ET SES COMPOSES

Secteur d'activité	Application du chromage dur	Alternatives	Commentaires
	pièces de moteurs (au niveau des arbres à cames, des segments, des soupapes, linguets, et poussoirs)	technologie DLC	excellentes performances en termes de frottements pourraient permettre d'améliorer l'efficacité des moteurs. Le procédé, proposé par Sultzer Metco, serait employé par BMW pour des motos (Dubois, 2008).
Outillage et forge	outils de forge et les outils de coupes, mèches, les outils de poinçonnage	PVD	dépôts de nitrures testés pour les outils de forge, sans succès d'après le Syndicat de la Forge (communication personnelle)
Engins (travaux publics,...), Moteurs	pièces de grandes dimensions comme les vérins de barrages hydrauliques	projection thermique HVOF	procédé pouvant avoir des performances supérieures en termes de longévité des réparations pour les pales de turbines industrielles, et donc se révéler plus économique dans ce secteur (Sahraoui <i>et al.</i> , 2004)
	actuateurs hydrauliques immergés dans un lubrifiant	Chrome III électrolytique	
Equipements industriels	pièces et machines d'assez grandes dimensions et/ou de forte valeur ajoutée	Projection HVOF	Machines de papeterie utilisées en France dans la fabrication de papiers ondulés (Messier-Dowty, site Internet) Pompes en chimie et pétrochimie (Linde Gas, site Internet)
	pales de turbines	Pulvérisation plasma	

CHROME ET SES COMPOSES

Secteur d'activité	Application du chromage dur	Alternatives	Commentaires
	pompes dans l'industrie papetière, cylindres d'impression, parties de turbines à gaz, arbres, pièces diverses pour machines, valves dans des applications lubrifiées	Chromage III électrolytique	
Industrie agroalimentaire	packaging alimentaire	interphase nanostructurée	alternative pouvant être disponible fin 2016 et développée dans le cadre d'un projet mondial ECCS ³⁸
		opercules bicouches Aluminium/Plastique emballage plastique	Les emballages plastiques seraient incompatibles avec les procédés de stérilisation à haute cadence nécessaires chez les firmes agroalimentaires pour les produits saisonniers (fruits et légumes)
	outils de découpe industrielle de viande et de volaille	procédé CVD	proposé par la société PRAXAIR ³⁹ . Le procédé a été approuvé par le USDA (source : Site Internet Praxair Surface Technologies Inc)
	moules industriels en métal	procédé DLC	société Sulzer Metco ⁴⁰ (devenue Oerlikon Metco)

³⁸ Un projet mondial pour l'ECCS mené par l'industrie, et soutenu en Europe par la Commission Européenne (projet IPSA) est en cours, et d'achèvera fin 2011. La principale difficulté technique serait de trouver des solutions permettant une bonne adhérence des vernis, nécessaires pour les propriétés anti-corrosion.

³⁹

<http://www.praxairsurfacetechologies.com/na/us/pst/pst.nsf/AllContent/0606EFC239F962B5852576A50056061A?OpenDocument>.

⁴⁰ <http://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-services/dlc-coatings/dlc-coatings-applications/>.

CHROME ET SES COMPOSES

En résumé, une première alternative au chrome hexavalent dans le chromage dur est le chrome électrolytique III : s'il ne peut pas remplacer le chrome VI pour toutes les applications, il devrait pouvoir couvrir à terme, dans quelques années, une partie (évaluée à environ 50 %) des besoins en traitement de surface. Cette technique, lorsqu'elle fonctionne, est attractive pour les entreprises, car elle permet des économies (faible consommation d'énergie, économie en termes de traitement des rejets et mesures de protection du personnel). De plus, le chrome III est moins toxique aussi bien pour l'environnement que pour l'homme.

En dehors du Chrome III, des combinaisons entre Nickel, Tungstène, Bore, Cobalt, ont permis de trouver des solutions pour des applications, en recherchant les bons dépôts au cas par cas.

Dans les applications pour lesquelles les performances du chrome III sont insuffisantes, deux technologies (PVD et HVOF) sont souvent déjà appliquées industriellement. Ces technologies représentent des investissements importants, cependant celles-ci sont de plus en plus utilisées. On notera, toutefois, qu'actuellement, elles sont encore réservées à des pièces à forte valeur ajoutée (domaine de l'aviation par exemple), d'importance stratégique pour une entreprise, et difficile d'accès pour les PME (en raison des coûts de reconversion notamment). Ces techniques sont encore peu appliquées pour les pièces de forme complexe (petits diamètres, trous), ou pour le traitement de petites pièces de grande série et faible valeur ajoutée (la petite visserie, les petits outils, coutellerie, ouvre-boîtes etc... par exemple).

Plusieurs arguments laissent penser que ces techniques possèdent encore un fort potentiel de développement :

- Elles sont encore relativement récentes (environ 5 ans pour HVOF), et leur développement en Europe a un certain retard par rapport aux USA (où les initiatives prises en premier lieu par l'armée pour substituer le chrome VI ont aujourd'hui des retombées dans l'industrie civile)
- Elles n'ont que peu de limites techniques : les problèmes d'application pour les formes complexes sont contestés par des firmes qui les proposent (la question est alors plutôt un surcoût)
- Les informations qualitatives sur le surcoût de HVOF sont assez contradictoires (de 2 fois à 10 fois) plus cher que le chrome VI selon les personnes interrogées, mais une partie du surcoût est compensée par une plus grande durée de vie, et la possibilité de réparer des pièces avec précision sans les endommager.

Enfin, l'opération de chromage dur représente en moyenne une faible part de la valeur d'une pièce : cela signifie que même un surcoût de 50 % de l'opération de traitement de surface ne représenterait, en moyenne, qu'un faible impact-prix sur la pièce totale.

CHROME ET SES COMPOSES

5.3.1.2 CHROMATATION / PASSIVATION

D'une façon générale, les Directives VHU⁴¹ et RoHS⁴² ont poussé les filières concernées (automobile, électronique,...) à développer des solutions de substitution au Chrome VI pour cette application.

Les alternatives disponibles sont basées notamment sur les produits suivants : Molybdates, zirconium, cérium, polymères, chrome trivalent,...

- Chrome III et produits de nature organo-minérale (chromatation de l'aluminium)

D'après la fiche de l'INRS concernant la substitution des oxydes de chrome dans le domaine de la chromatation de l'aluminium (INRS, 2008a), les méthodes de substitution visent à remplacer le chrome IV par le chrome III ou à recouvrir la surface de l'aluminium par des produits de nature organo-minérale.

Les produits à base de chrome III sont principalement des bains de sulfate de chrome ou de nitrate de chrome dans lesquels les pièces en aluminium sont trempées à chaud (60°C).

Des produits à base de sels de l'acide fluotitanique ou fluoziconique et de polymères organiques sont également disponibles sur le marché. Cette substitution est nommée SAM : « self assembling molecules ». La surface métallique est mise en contact avec la préparation, par trempage ou pulvérisation, suivi d'un séchage.

- Oxyde de cérium III

L'oxyde de cérium III est utilisé en mélange avec du peroxyde d'hydrogène pour obtenir une forme oxydée (oxyde de cérium IV) qui se lie à l'aluminium surfacique.

- Dioxyde de cérium, oxyde de cérium et chlorure heptahydrate de cérium III

Le revêtement d'oxyde de cérium est déposé sur la surface de l'alliage d'aluminium par un procédé de précipitation par voie électrochimique conduit à partir de solutions aqueuses de chlorure de cérium, en utilisant une technologie similaire à celle utilisée pour le dépôt de chrome (site internet Subsport).

⁴¹ La directive VHU (Véhicules Hors d'Usage) 200/53/CE, amendement juin 2002, qui limite ou interdit l'utilisation de certaines substances dangereuses (plomb, chrome hexavalent, cadmium, mercure).

⁴² La directive EU 2002/95/EG (RoHS : Restriction of the use of certain Hazardous Substances) exige la limitation de l'utilisation des substances dangereuses comme le plomb, le mercure, le chrome hexavalent (Cr(VI)), le cadmium, le biphenyl polybromé (PBB) et le diphenylether polybromé (PBDE) dans les Equipements Electriques et Electroniques (EEE).

CHROME ET SES COMPOSES

- Siloxanes et Zr/Ti fluorides (emballage alimentaires)

Concernant l'utilisation du trioxyde de chrome mais également du dichromate de sodium dans les emballages alimentaires, deux solutions sont considérées comme les plus encourageantes (Siloxanes et Zr/Ti fluorides). Les difficultés restant à résoudre selon l'APEAL (Association of European Producers of Steel for Packaging) sont, outre la prévention de la sulfuration, l'adhérence de vernis et la protection anti-corrosion dans des conditions de formage sévères. L'APEAL considère que l'acier inoxydable, trois à quatre fois plus cher, dont l'usage nécessiterait de redévelopper certaines pratiques d'emboutissage et certaines formulations de vernis, n'est pas une alternative viable au fer étamé.

Certaines difficultés ponctuelles de substitution subsistent, outre celles déjà signalées précédemment :

- l'étude ALCIMED-AFSSET de 2008 signale le cas de pipelines pour des applications onshore et offshore, dans lequel la chromatisation n'a pas trouvé d'équivalent en performances pour l'adhérence du revêtement (AFSSET, 2008).
- l'étude ALCIMED-AFSSET de 2008 signale le cas du traitement du cuivre dans l'électronique (marché de niche avec trois entreprises en Europe, dont une en France, mais il semble qu'il n'y ait pas eu d'effort de R&D sur la substitution par cette société) (AFSSET, 2008).
- des sous-traitants de l'industrie aéronautique continueraient d'utiliser le chrome VI en passivation, au moins partiellement (AFSSET, 2008).

CHROME ET SES COMPOSES

5.3.1.3 OXYDATION ANODIQUE CHROMIQUE

Ce procédé est une passivation sur l'aluminium très principalement pratiquée dans l'industrie aéronautique. Les applications dans ce domaine sont :

- Traitement de pièces de carlingue d'avions, ou de pièces de coques de navires
- Pré-traitements de pièces de carlingue d'avions, ou de pièces de coques de navires avant application d'un revêtement.

Les alternatives potentielles sont :

- Procédé TSA (acide sulfo-tartrique) par AIRBUS. Il semblerait que ce procédé ne soit pas non applicable pour les pièces de forge sensibles à la fatigue, pour des pièces en Aluminium fabriquées à partir de moulages ;
- Procédé sulfo-bromique (BSA) développé par Boeing aux USA. Il semblerait que ce procédé ne supprime pas le besoin d'une couche de colmatage au dichromate de sodium.

L'un ou les deux procédés pourraient nécessiter une étape supplémentaire pour améliorer la résistance à la fatigue (UITS, communication personnelle).

5.3.1.4 DECAPAGE SULFO-CHROMIQUE (OU SATINAGE) DES PLASTIQUES

Selon les informations collectées (Source CETIM), il ne semble pas qu'il existe des techniques alternatives proches ou en cours d'industrialisation. Seules des recherches au stade « laboratoire » ou « pilote industriel » seraient en cours.

Les procédés envisagés sur ABS⁴³ sont les suivants :

- Alternatives non-chimiques en voie sèche (Flammage, Plasma, Corona) étudiées au stade laboratoire, dont l'industrialisation significative semble buter sur des problèmes de coût et de manque de recherches à l'échelle industrielle).
- Acide nitrique avec deux agents oxydants.

Une alternative plus profonde serait de remplacer l'ABS par un copolymère Polyamide/ABS, sur lequel des procédés de décapage sans chrome sont développés (impliquant l'acide chlorhydrique dans une première étape puis utilisation de bains avec Cuivre, Etain, Palladium).

⁴³ L'ABS est un copolymère polyphasé constitué d'un copolymère acrylonitrile et styrène, avec des nodules de butadiène noyés dans la matrice acrylonitrile/styrène.

CHROME ET SES COMPOSES

5.3.2 SECTEUR DU BOIS

Suite à ces contraintes réglementaires, des produits sans chrome, notamment à base de cuivre et d'ammonium quaternaire ou d'azote, ont été développés et mis sur le marché (INERIS, 2010a).

Au Danemark⁴⁴, une méthode de substitution à l'utilisation d'agents d'imprégnation tels que le CCA (cuivre-chrome -arsenic) a été mise en place pour le traitement autoclave des bois⁴⁵. Cette méthode consiste à protéger le bois contre le soleil et la pluie, et à le garder suffisamment sec pour que les champignons et les insectes ne puissent y vivre, par le biais même de la conception de la construction⁴⁶.

Les chercheurs de l'INRA⁴⁷ en collaboration avec les équipes Recherche et Développement de l'entreprise Lapeyre ont mis au point un traitement pour le bois de construction. Ce traitement (traitement Wood Protect®) repose sur un procédé chimique utilisant des réactifs naturels et non toxiques. Les chercheurs ont développé un traitement à base d'anhydride mixte, un produit obtenu par réaction chimique entre des dérivés d'huiles de colza ou de tournesol (acides gras) et l'anhydride acétique. Ce produit agit par « greffage chimique » puisque l'anhydride mixte se fixe sur les fibres de cellulose. Le bois est ainsi protégé de l'humidité et des agressions extérieures et ne nécessite plus d'entretien.

D'autres traitements alternatifs ont été développés, parmi eux (IAR, 2010):

- Le procédé RETIWOOD⁴⁸, traitement à haute température du bois (220-240°C) conduisant à une amélioration significative de la stabilité dimensionnelle et à la durabilité des bois traités ;
- Le procédé OLEOBOIS⁴⁹ qui fait appel à des huiles végétales brutes et raffinées.

Dans le document de l'IAR, 2010, d'autres traitements du bois sont également décrits (plasma froid, ASAM-Anhydride Succinite d'Alkénoate de Méthyle, ASABO...).

⁴⁴ <http://www.catsub.eu/singeloplysning.aspx?ID=486&sprog=fr>.

⁴⁵ Le bois autoclave est un bois qui a subi un traitement en profondeur afin d'être protégé des agressions biologiques (insectes - champignons) responsables de la détérioration du matériau. Pour pallier à la putrescibilité du bois, le bois autoclave reçoit des traitements qui prolongent sa durabilité.

⁴⁶

http://www2.mst.dk/common/Udgivramme/Frame.asp?http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2000/87-7909-797-9/html/samfat_eng.htm.

⁴⁷ http://www.inra.fr/presse/le_traitement_a_coeur_du_bois.

⁴⁸ <http://www.retiwood.com/>.

⁴⁹ <http://www.oleobois.com/industries/>.

CHROME ET SES COMPOSES

5.3.3 SECTEUR DU TANNAGE

Les sels de tannage (sulfates de chrome trivalent) peuvent être fabriqués in-situ à partir de dichromates mais cette pratique semble aujourd'hui très rare. Les solutions de tannage sont fabriquées plutôt par des formulateurs ou les producteurs de dichromates eux-mêmes.

Selon un professionnel du tannage interrogé en 2010 (Communication personnelle (Tanneur, 2010)), le sulfate de chrome (trivalent) est employé pour tanner la peau des bovins. Cela permet de rendre le cuir imputrescible et d'augmenter sa température de rétraction de la peau au-delà de 100°C. Cette tannerie emploie environ 16 000 kg de chrome par an pour 400 000 m² de cuir produit (en 2007, la production des tanneries et mégisseries françaises était de 10,3 millions de m² de cuir). Le chrome est rejeté uniquement via les effluents aqueux qui sont traités par la station d'épuration de la tannerie (déchromatation des effluents par floculation avec un polymère puis précipitation en hydroxyde de chrome par ajout de chaux). Les effluents en sortie de la station sont ensuite envoyés vers la station d'épuration urbaine. Environ 0,3 kg de chrome sont renvoyés vers le milieu naturel chaque année. Concernant les floculats, ces derniers sont envoyés en centre d'enfouissement technique. Techniquement, le chrome présent dans ces floculats est parfaitement recyclable pour un réemploi en tannerie : le problème reste le coût de recyclage qui est encore trop élevé pour être viable économiquement.

Les alternatives identifiées au tannage au chrome sont les tannins végétaux, synthétiques ou le glutaraldéhyde. Dans la tannerie interviewée, une ligne de production de cuir sans chrome est installée depuis de nombreuses années, sur laquelle les cuirs subissent un tannage synthétique. Le principe du tannage au chrome et synthétique est le même à la base : on cherche dans les deux cas à rendre le cuir imputrescible et à augmenter la température de rétraction/dénaturation du collagène. Néanmoins, la mise en œuvre diffère entre ces deux techniques : l'application des produits ne se fait pas dans les mêmes conditions (pH des bains...) ni dans les mêmes quantités. D'autre part, la réactivité des agents tannants est différente : le chrome réagit sur les groupements carboxyliques du collagène alors que dans le tannage synthétique, les tannins réagissent surtout sur les sites aminés du collagène. Plusieurs agents tannants différents peuvent être utilisés : des tannins synthétiques avec du glutaraldéhyde par exemple. D'après notre source, les tannins végétaux sont trop facilement oxydables et rendent en général le cuir un peu trop ferme.

Dans le cas de ce site, le coût du tannage synthétique se révèle 4 fois supérieur à celui du tannage au chrome. Les quantités de produit à mettre en œuvre pour obtenir un tannage complet sont beaucoup plus élevées dans le cas du tannage sans chrome que pour le tannage au chrome. D'autre part, le sulfate de chrome est un produit chimique assez simple à produire à l'inverse de la plupart des tannins synthétiques ou glutaraldéhyde: ces derniers sont donc plus coûteux que le sulfate de chrome III. De plus, cette technique présente les inconvénients suivants : cuir moins souple et plus difficile à teindre, résistance physique du cuir moindre.

CHROME ET SES COMPOSES

Toutefois, d'après ce professionnel du cuir, « le tannage sans chrome va se développer dans les années à venir car son image (est bien meilleure que celle du cuir tanné au chrome. Cependant, dans la production de nombreux types de cuir, le chrome est irremplaçable aujourd'hui : le cuir sans chrome prendra un essor considérable lorsqu'il aura franchi certaines barrières techniques qui demeurent. Pour cela, il reste, selon la personne interrogée, à inventer des procédés de tannage sans chrome réellement innovants par rapport à ce qui existe aujourd'hui ».

5.3.4 SECTEUR DES PIGMENTS ET DES COLORANTS

Au regard des propriétés anticorrosives des chromates utilisés dans les peintures (chromate de strontium, chromate de baryum, chromate de zinc ou chromate de plomb), les alternatives les plus communes rapportées dans la littérature sont le phosphate de zinc, le phosphate de calcium, le phosphate de magnésium, le phosphate zinc-aluminium, le métaborate de baryum, le molybdate de cérium, le silicate de calcium et des pigments organiques (Baghni et Lyon, 2005).

○ Chromate de strontium

Les pigments inhibiteurs de corrosion actuellement commercialisés montrent qu'une alternative pour le chromate de strontium peut être de faible coût et aussi efficace. Les produits de substitution peuvent être également à base de phosphates, par exemple des phosphates mixtes de zinc-aluminium, phosphate de zinc, phosphate de calcium ou de magnésium, ou d'autres produits tel le molybdate de zinc ou la ferrite de calcium (INRS, 2010). Les produits de remplacement tels que les polyphosphates, molybdates, etc sont aussi utilisés dans les applications de peintures spécifiques (ECHA, 2011).

CHROME ET SES COMPOSES

○ Jaune de chromate de plomb (CIP Yellow 34)

D'après les informations recueillies pour la préparation du dossier annexe XV REACH français sur le plomb, (AFSSET, 2009), il existe des alternatives aux pigments à base de chromates de plomb pour les peintures décoratives : pigments organiques ou métalliques, mais il reste de nombreuses applications pour lesquelles les alternatives ne sont pas satisfaisantes au niveau de la résistance au temps, à l'eau et à la lumière, de l'opacité, de la couleur, de la brillance et du coût. Néanmoins, le développement d'alternatives se poursuit, parallèlement au remplacement des solvants organiques par des bases aqueuses et sous l'impulsion de réglementations telles que la directive ROHS⁵⁰ (INERIS, 2010a).

D'après INRS (2009b) et le site Subsport⁵¹, le jaune de sulfochromate de plomb peut être substitué par le tétraoxyde de bismuth vanadium (CAS 14059-33-7).

De plus BASF, le plus important producteur de pigments en Europe, va arrêter sa production de pigments de chromate de plomb à la fin de 2014 (Subsport, 2013).

○ Rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb (CIP Red 104)

L'INRS propose des fiches d'aide au repérage ou à la substitution de cancérogènes. Une de ces fiches concerne le rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb dans la fabrication de peintures (INRS, 2009c). La substitution est possible avec des pigments minéraux ou organiques. Le choix du pigment dépend du support (nature, traitement), du liant et des exigences recherchées (anticorrosion, pouvoir couvrant, gamme de couleurs...). Des mélanges de pigments de différentes natures sont parfois nécessaires.

Certains pigments minéraux présentent une bonne stabilité thermique, un faible coût et permettent une gamme de couleur diversifiée comme :

- Les oxydes de fer (ocre, beige, marron, brique) ;
- Le vanadate de bismuth (fort pouvoir couvrant et couleur allant du jaune au vert). Son coût est élevé.

L'utilisation de pigments organiques (azoïques, phtalocyanines, quinacridones,..) est envisageable. La gamme de coloris est large, néanmoins, ce choix peut entraîner un surcout, devant être relativisé selon la proportion utilisée dans les peintures. Certains de ces pigments étant plus transparents, l'épaisseur de peinture appliquée doit être plus importante ou des agents d'opacité doivent être ajoutés. Certains des ces agents sont cancérogènes avérés (titanate de nickel) ou suspectés (dioxyde de titane) (INRS 2009c).

⁵⁰ Directive 2002/95/CE relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques.

⁵¹ <http://www.subsport.eu/case-stories/272-en?lang> (consulté en octobre 2014).

CHROME ET SES COMPOSES

Le rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb est également utilisé dans la plasturgie, domaine dans lequel la substitution par des pigments minéraux et organiques est également envisageable (INRS, 2008b ; INRS, 2009b). Les principaux paramètres à prendre en compte dans le choix de substituts sont la tenue à la chaleur, les propriétés mécaniques du matériau obtenu, l'opacité, la tenue de la couleur dans le temps, une migration éventuelle vers d'autres supports en contact. L'utilisation des pigments organiques cités précédemment peut se faire à des températures de mise en œuvre inférieures à 260°C. Les pigments minéraux représentent, quant à eux, une alternative intéressante aux pigments organiques de par leur bonne stabilité thermique, leur faible coût et leur gamme de couleurs.

5.3.5 SECTEUR DE L'ANTI-CORROSION

○ Chromate de zinc

Le chromate de zinc est utilisé pour ses propriétés anti-corrosion. Les produits de substitution peuvent être à base de phosphates, par exemple des phosphates mixtes de zinc-aluminium, phosphate de zinc, phosphate de calcium ou de magnésium, ou de polyphosphates. D'autres produits tel le molybdate de zinc ou la ferrite de calcium peuvent être aussi utilisés (INRS, 2011).

○ Chromate de strontium

Dans le secteur de l'aéronautique, un projet sur trois années, nommé PHIACRE⁵² (Peintures hautes températures à inhibiteurs anticorrosion respectueuses pour l'environnement), a pour objectif le développement d'une peinture inorganique anticorrosion sacrificielle, hautes températures (jusqu'à 550°C) exempte de Chrome hexavalent (Cr6+) pour les avions. Dans ce secteur, selon ECHA, 2011, les alternatives au chromate de strontium sont longues à se mettre en place en raison des engagements nécessaires liés à la sécurité. Le chromate de strontium sera difficilement substitué avant 5 à 7 ans.

○ Jaune de chromate de plomb

Le jaune de chromate de plomb est également utilisé en tant qu'additif anti-corrosion dans les peintures. Les additifs de substitution les plus fréquents sont des phosphates de zinc, de calcium, de magnésium et des phosphates mixtes de zinc-aluminium (INRS, 2009d).

⁵² <http://www.mader-group.com/Peintures-Industrielles/recherche-developpement.aspx> et <http://www.usinenouvelle.com/article/peinture-ecologique-pour-avions.N128129>.

CHROME ET SES COMPOSES

6 CONCLUSION

Le chrome est un métal de transition. Il est présent naturellement dans l'environnement et largement distribué dans la croûte terrestre. Les formes les plus communes sont le chrome élémentaire (métallique), ses composés trivalents et ses composés hexavalents.

Le chrome est utilisé dans diverses applications industrielles dont la production d'aciers inoxydables et résistants aux hautes températures ainsi que de produits réfractaires; il sert aussi à la fabrication de pigments, au traitement des surfaces, au tannage du cuir et à la préservation du bois. En France, les rejets d'un certain nombre de composés du chrome sont contrôlés réglementairement comme ceux des composés hexavalents.

Les émissions de chrome dans l'environnement se font de manière prépondérante vers le milieu aquatique (environ 94 % des émissions totales en France en 2012).

Pour le secteur du traitement de surface, une première alternative est le chrome électrolytique III : s'il ne peut pas remplacer le chrome VI pour toutes les applications, il devrait pouvoir couvrir à terme, dans quelques années, une partie des besoins en traitement de surface. En dehors du chrome III, des combinaisons entre Nickel, Tungstène, Bore, Cobalt, ont permis de trouver des solutions pour des applications, en recherchant les bons dépôts au cas par cas

Dans les applications pour lesquelles les performances du chrome III sont insuffisantes, deux technologies (PVD et HVOF) sont souvent déjà appliquées industriellement. Ces technologies, assez récentes, devraient se développer en raison de leur peu de limites techniques et d'une grande durée de vie.

Pour le secteur du tannage, le tannage sans chrome devrait se développer dans les années à venir. Cependant, dans la production de nombreux types de cuir, le chrome est irremplaçable aujourd'hui.

Pour le secteur des pigments, il existe des alternatives possibles à l'usage des pigments contenant du chrome, cependant la substitution dans certains domaines peut poser des problèmes au niveau des substituts ou des agents ajoutés pour obtenir des caractéristiques comparables à celles des pigments au chrome.

CHROME ET SES COMPOSES

LISTE DES ABREVIATIONS

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AFSSET	Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail
APEAL	Association of European Producers of Steel for Packaging
BASIAS	Base de données des Anciens Sites Industriels et Activités de Services
BASOL	Base de données des sites faisant l'objet d'une action de la part des pouvoirs publics à titre préventif ou curatif
BREF	Bat (best available techniques)- REFerence documents
BRGM	Bureau de Recherche Géologique et Minière
CCA	Cuivre-Chrome-Arsenic
CETIM	Centre Technique des Industries Mécaniques
CITEPA	Centre Interprofessionnel Techniques d'Etudes de la pollution atmosphérique
Commission OSPAR	Commission Oslo-Paris
DRIRE	Direction Regionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement
ESIS	European chemical Substances Information System
EPER	European Pollutant Emission Register (E-PRTR)
FOREGS	Atlas géochimique de l'Europe
IAR	Association Industries et Agro-ressources
ICDA	International Chromium Development Association
ICPE	Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
IFEN	Institut Français de l'Environnement
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IREP	Registre français des Emissions Polluantes
MTD	Meilleures Techniques Disponibles
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances REACH est le règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques. Il est entré en vigueur le 1er juin 2007. REACH rationalise et améliore l'ancien cadre

CHROME ET SES COMPOSES

RSDE	Action Nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux
SGH	Systeme Général Harmonisé Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et étiquetages des produits chimiques dangereux, le Systeme Général Harmonisé ou SGH (Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals ou GHS) à été crée. Il est rentré en vigueur en France (et dans tout les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009.
STEP	STation d'EPuration
VLCT	Valeur Limite Professionnelle à Court Terme
VLEP	Valeur Limite d'Exposition Professionnelle

CHROME ET SES COMPOSES

7 REFERENCES

7.1 SITES INTERNET CONSULTÉS

BASOL	http://basol.developpement-durable.gouv.fr/recherche.php
CITEPA	http://www.citepa.org/fr/
ECHA	http://echa.europa.eu/
Elektrowerk	http://www.elektrowerk.de/en/index2.html
E-PRTR	http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx
EUR-Lex	http://eur-lex.europa.eu/homepage.html?locale=fr
FOREGS	http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/
INERIS AIDA	http://www.ineris.fr/aida/recherche_xml
INS	http://90.83.82.201/ins-webapp/
IREP	http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php
MetalPrices	http://www.metalprices.com/pubcharts/Public/Chrome_Price_Charts.asp?WeightSelect=KG&SizeSelect=M&tcs=off&changeecs=1012&cid=0
OSPAR	http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30200304000000_000000_000000
Subsport	http://www.subsport.eu/case-stories/272-en?lang

7.2 BIBLIOGRAPHIE

- ADEME-SOGREAH (2007). Bilan des flux de contaminants entrant sur les sols agricoles de France métropolitaines.
- AFSSET (2008). Etude des filières d'utilisation et des substitutions de substances chimiques CMR dérivées du chrome (Rapport confidentiel). Rapport réalisé en collaboration avec ALCIMED.
- AFSSET (2009). Avis de l'Afsset du 15 juin 2009 relatif à la liste de substances identifiées comme hautement préoccupantes et éligibles au régime de l'autorisation du règlement REACH (CE) n° 1907/2006 (révision de l'avis du 29 avril 2009).
- AFSSET (2010). "Substitution CMR."
- Agence de l'eau Seine-Normandie (2009). "Guide des substances toxiques."
- AMPERES (2009). "Concentrations et flux de micropolluants dans les eaux usées et les boues de stations d'épuration."
- ANSES (2014). Eléments issus des déclarations des substances à l'état nanoparticulaires - exercice 2014. à partir de <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/rapport-nano-2014.pdf>.

CHROME ET SES COMPOSES

- ATSDR (2008). "DRAFT TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CHROMIUM, TP7." U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES.
- Baghni, I. M. and S. B. Lyon. (2005). "The inhibition of mild steel in an artificial acid rain solution." British Corrosion Journal, from http://www.redorbit.com/news/science/205562/inhibition_of_mild_steel_by_strontium_chromate_in_artificial_acid/.
- Bartlett, R. J. and J. M. Kimble (1976). Behavior of Chromium in Soils: I. Trivalent Forms. 1. 5: 379-383.
- Beaubien, S., J. Nriagu, et al. (1994). "Chromium Speciation and Distribution in the Great Lakes." Environmental Science & Technology 28(4): 730-736.
- BRGM (2004). Traitement in situ du chrome hexavalent contenu dans un sol industriel non saturé- Procédé d'immobilisation par l'hydrosulfite de sodium. BRGM/RP-53164-FR.
- BRGM. (2010). "mineral info - Les matières premières minérales." from <http://www.mineralinfo.fr/Substance/Chrome/Chrome.htm>.
- Choubert J.-M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Lagarrigue C., Coquery M. (2011). Evaluer les rendements des stations d'épuration - Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. Techniques Sciences et Méthodes, 1/2 : 25-43.
- CITEPA (2010). Emissions dans l'air en France - Substances relatives à la contamination par les métaux lourds. Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique.
- Commission Européenne. (2001a). "BREF - Industries des métaux non ferreux." from <http://www.ineris.fr/ippc/node/10>.
- Commission Européenne. (2001b). "BREF - Transformation des métaux ferreux." from <http://www.ineris.fr/ippc/node/10>.
- Commission Européenne. (2003). "BREF - Tannerie." from <http://www.ineris.fr/ippc/node/10>.
- Commission Européenne (2005). RAR-Risk Assessment Report-chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dicromate and potassium dichromate, EUR 21508 EN: 426 p.
- Commission Européenne. (2006a). "BREF - Traitement de surface des métaux et matières plastiques." from <http://www.ineris.fr/ippc/node/10>.
- Commission Européenne. (2006b). "BREF - Traitement des déchets" from <http://www.ineris.fr/ippc/node/10>.
- Commission Européenne. (2007). "BREF - Chimie inorganique de spécialités." from <http://www.ineris.fr/ippc/node/10>.
- Commission Européenne. (2009). "CLP/SGH - Classification, étiquetage et emballage des substances et mélanges." Entreprises et Industrie, Produits chimiques.
- Commission Européenne. (2009b). "ESIS." European chemical Substances Information System from <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>.
- Communication personnelle (Tanneur) (2010). Tannage du cuir sans chrome. INERIS.
- Coquery M., Pomiès M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Choubert J.-M. (2011). Mesurer les micropolluants dans les eaux brutes et traitées - Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. Techniques Sciences et Méthodes, 1/2 : 25-43.

CHROME ET SES COMPOSES

- Coudert L. (2013). Décontamination des déchets de bois traité à base de composés cuivrés en vue de leur revalorisation.
- DRIRE Poitou-Charentes. (2010). "Chrome dur industriel : Réduction des émissions dans l'eau." from http://www.poitou-charentes.drire.gouv.fr/environnement/themes/eau/f_marquants/cdi.html.
- Dubois D., Les revêtements DLC : des solutions d'avenir, TraMetal, 2008
- E-PRTR (2010). "The European Pollutant Release and Transfer Register,."
- ECHA (2011). Proposal for identification of a substance as a category 1A or 1B CMR, PBT, vPvB or a substance of an equivalent level of concern - Strontium chromate.
- Environnement Canada and Santé Canada (1994). Liste des substances d'intérêt prioritaire - Rapport d'évaluation : Le chrome et ses composés.
- FOREGS (2010). Geochemicals Atlas of Europe.
- Förstner, U. (1995). Land contamination by metals: global scope and magnitude of problem. Metal Speciation and Contamination of Soil H. E. Allen, Huang, C.P., Bailey, G.W. and Bowers, A.R. Editors, Lewis Publishers: pp. 1-24.
- Gombert, S., L. Galsomiers, et al. (2005). Pollution atmosphérique par les métaux - Biosurveillance des retombées, EDP Sciences/ADEME.
- Helsen, L. and E. Van den Bulck (2005). "Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes." Environmental Pollution 134(2): 301-314.
- IAR (2010). "La valorisation du bois et sous-produits du bois." from http://www.agrobiobase.com/IMG/pdf/Fiche_1_bois.pdf.
- ICDA (2011). "International Chromium Development Association." from <http://www.icdachromium.com/chromium-introduction.php>.
- IFEN (2010). "Le sol - La contamination des sols par les éléments traces." Retrieved janvier 2011, 2011, from <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/>.
- INERIS (2005). "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Chrome et ses dérivés." INERIS -DRC-01-05590-00DF253.doc.
- INERIS (2008a). Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains.
- INERIS (2008b). Etude bibliographique relative aux traitements de réservation des bois et aux filières d'élimination de ces bois, INERIS: 35p.
- INERIS (2009). Inventaire des données de bruit de fond dans l'air ambiant, l'air intérieur, les eaux de surface et les produits destinés à l'alimentation humaine en France. DRC-08-94882-15772A.
- INERIS (2010a). Action substance : chrome hexavalent. n°DRC-09-104007-13140A.
- INERIS (2010b). Apport des MTD pour respecter les objectifs de réduction des rejets de substances dangereuses dans le milieu aquatique et l'atteinte du bon état des masses d'eau : étude de cas appliquée au traitement de surface. n°DRC-10-109429-08790A.
- INRA (2010). "Information sur les éléments traces dans les sols en France." from <http://etm.ortleans.inra.fr/index.html>.
- INRS (2008a). "Produit à substituer : oxydes de chrome IV." Fiche d'aide à la substitution - FAS 22, from [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/\\$FILE/fset.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/$FILE/fset.html).

CHROME ET SES COMPOSES

- INRS (2008b). "Produit à substituer : rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb." Fiche d'aide à la substitution - FAS 19, from [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/\\$FILE/fset.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/$FILE/fset.html).
- INRS (2009b). "Produit à substituer : chromate de plomb." Fiche d'aide à la substitution - FAS 17, from [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/\\$FILE/fset.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/$FILE/fset.html).
- INRS (2009c). "Produit à substituer : rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb." Fiche d'aide à la substitution - FAS 26, from [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/\\$FILE/fset.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/$FILE/fset.html).
- INRS (2009d). "Produit à substituer : chromate de plomb". Fiche d'aide à la substitution - FAS 25 from [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/\\$FILE/fset.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/$FILE/fset.html).
- INRS (2010). "Produit à substituer : chromate de strontium". Fiche d'aide à la substitution - FAS 27 from [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/\\$FILE/fset.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/$FILE/fset.html).
- INRS (2011). "Produit à substituer : chromate de zinc". Fiche d'aide à la substitution - FAS 30 from [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/\\$FILE/fset.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/$FILE/fset.html).
- INRS (2013). "Produit à substituer : oxydes de chrome IV." Fiche d'aide à la substitution - FAS 8, from [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/\\$FILE/fset.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/$FILE/fset.html).
- INRS (2014). "CHROME ET COMPOSES, Nature du dosage : Chrome urinaire." from <http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/biotox.html>.
- Kotas, J. and Z. Stasicka (2000). "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation." Environmental Pollution **107**(3): 263-283.
- Krystek, P. and R. Ritsema (2007). "Monitoring of chromium species and 11 selected metals in emission and immission of airborne environment." International Journal of Mass Spectrometry **265**(1): 23-29.
- Laboratoires Wolf Environnement, SGS, et al. (2001). Bilan entre micro polluants organiques, éléments traces métalliques, paramètres agronomiques, pH et matière sèche des boues de station d'épuration d'effluents urbains ADEME.
- Lachambre, M. and C. Fisson (2007). La contamination chimique : quel risque en estuaire de Seine ? Fiche substance : chrome. GIP-Seine aval.
- Lee, D. S., J. A. Garland, et al. (1994). "Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom." Atmospheric Environment **28**(16): 2691-2713.
- Mandiwana, K. L., N. Panichev, et al. (2006). "Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of total and hexavalent chromium in atmospheric aerosols." Journal of Hazardous Materials **136**(2): 379-382.
- Minerals & Metals Review (2014). Overview of chromium and related industries in 2013. A partir de http://www.icdacr.com/index.php?option=com_content&view=article&id=704&Itemid=536&lang=en.
- ODHPC laboratoire (2010).
- O'Keefe M. (2006). Chromate-Free Corrosion Protection. A partir de <http://www.pcimag.com/articles/94493-chromate-free-corrosion-protection>.

CHROME ET SES COMPOSES

- OMS (2003). "Chromium in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for Drinking-water Quality." WHO/SDE/WSH/03.04/04, from http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf.
- PIREN-Seine (2009). Les métaux dans le bassin de la Seine -Comprendre d'où proviennent et comment circulent les métaux dans un bassin versant fortement exposé aux pressions humaines. Programme Interdisciplinaire de recherche sur l'environnement de la Seine.
- Richard, F. C. and A. C. M. Bourg (1991). "Aqueous geochemistry of chromium: A review." Water Research 25(7): 807-816.
- RPA (2005). Environmental risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks for hexavalent chromium. préparé pour DEFRA (CPEC 24).
- Sahraoui T., Fenineche, N-E et al. (2004) Alternative to chromium: characteristics and wear behavior of HVOF coatings for gas turbine shafts repair (heavy-duty), Journal of Materials Processing Technology 152 43-55
- Société Delachaux (2010). Le chrome métal, communication personnelle. INERIS. Verneuil-en-Halatte.
- Srivastava, S. and I. S. Thakur (2006). "Isolation and process parameter optimization of *Aspergillus* sp. for removal of chromium from tannery effluent." Bioresource Technology 97(10): 1167-1173.
- Subsport (2013). Subsport Specific Substances Alternatives Assessment - Lead and its inorganic compounds. A partir de <http://www.subsport.eu/wp-content/uploads/data/lead.pdf>.
- Swietlik, R., A. Molik, et al. (2010). "Chromium(III/VI) speciation in urban aerosol." Atmospheric Environment In Press, Corrected Proof.
- Techniques de l'ingénieur Aubrun (1990). Aciers pour l'emballage - m 7960: 8 p.
- Techniques de l'ingénieur Benaben (1997). Chromage - m 1615: 30 p.
- Techniques de l'ingénieur Dalbin et Pommier (2009). Métallisation des plastiques - m 1550: 20 p.
- Techniques de l'ingénieur Defrance (1998). Métallurgie du chrome - m 2245: 16 p.
- Techniques de l'ingénieur Gigandet et Thiery (2004). Chromatisation - m 1558: 7 p.
- Techniques de l'ingénieur Kozłowski (2006). Aciers et alliages réfractaires - m 4570: 18 p.
- Vignes J.-L. (2013). Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux ; Chrome, Société chimique de France, 9^{ème} édition, 2013-2014.
- Zahoor, A. and A. Rehman (2009). "Isolation of Cr(VI) reducing bacteria from industrial effluents and their potential use in bioremediation of chromium containing wastewater." Journal of Environmental Sciences 21(6): 814-820.