Sur la teneur en chrome des ciments

Par R. Flatt

Laboratoire de Chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne

On sait depuis longtemps que les personnes qui travaillent d'une manière régulière avec du ciment peuvent être atteintes, au bout d'un certain temps, d'un eczéma dû au contact avec cette matière. Cette maladie professionnelle qu'on observe surtout chez les maçons est difficile à guérir et les rechutes sont fréquentes, à moins que le contact avec le ciment soit totalement supprimé. Il arrive que des maçons atteints de l'eczéma au ciment doivent abandonner leur profession et apprendre un nouveau métier. Les statistiques de la Caisse Nationale suisse d'Assurance en cas d'Accidents montrent que parmi les dermatoses professionnelles l'eczéma au ciment occupe la première place. Pendant la période de 1922 à 1929, sur 3060 cas de dermatoses professionnelles annoncées à la Caisse Nationale, il y avait 775 cas d'eczéma au ciment, soit 25 %. En 1953, il y avait 717 cas d'eczéma au ciment sur 1979 cas de dermatoses professionnelles, soit 36 %.

Le ciment est une matière fortement basique. On a admis pendant longtemps que l'eczéma était provoqué par cette basicité. En 1949, H. Jaeger et E. Pelloni[1] ont communiqué, au Congrès de la Société suisse de Dermatologie et de Vénérologie, les résultats de leurs recherches se rapportant aux tests épicutanés aux bichromates. Ces auteurs ont remarqué que les sujets atteints d'eczéma au ciment, en particulier les maçons, donnaient tous un test positif au bichromate de potassium, tandis que d'autres eczémateux avaient un test négatif.

En poursuivant leurs recherches, Jaeger et Pelloni ont constaté que seuls les composés de chrome hexavalent (chromates) peuvent provoquer un test positif. Les sels de chrome trivalent ne donnent aucune réaction.

A la suite de ces constatations, nous avons analysé un certain nombre de ciments. Nous avons, en effet, trouvé que la plupart des ciments contiennent une faible quantité de chromate soluble dans l'eau. Outre cette teneur en chrome hexavalent, il y a dans tous les ciments des composés de chrome trivalent. Ces derniers ne passent pas en solution lorsqu'on extrait les ciments par de l'eau.

Il était important de connaître la provenance du chrome dans les ciments. Certains auteurs ont admis

[1] H. Jaeger et E. Pelloni, *Dermatologica 100* (1950) 207.

que la teneur en chrome est due à l'usure des appareils en acier chromé de l'industrie du ciment[2]. D'autre part, il était nécessaire d'examiner les matières premières employées pour la fabrication des ciments afin d'y déceler des traces de chrome.

Etant donné l'importance du problème du point de vue de la santé publique, nous nous sommes proposé de faire une étude approfondie sur la teneur en chrome des produits de l'industrie suisse du ciment.

La première partie de notre étude était consacrée à la mise au point de méthodes de dosage pour les traces de chrome contenues dans les diverses matières. Les procédés d'analyse que nous avons adoptés sont décrits en détails dans un mémoire qui paraîtra prochainement dans les *Analytica Chimica Acta*. En résumé, nous opérons de la façon suivante.

a) Dosage du chrome total

Le produit à analyser (minerai, clinker, ciment, etc.) est désagrégé par fusion avec du borax anhydre (10 parties de $Na_2B_4O_7$ pour 1 partie de matière). La masse de réaction est traitée par de l'acide sulfurique dilué, puis on oxyde le Cr^{+++} en CrO_4^{--} par le persulfate de potassium en présence de $AgNO_3$. On précipite le fer et l'aluminium par addition d'ammoniaque et on dose dans le filtrat l'anion chromate colorimétriquement avec la diphénylcarbazide.

b) Dosage de l'anion chromate

On extrait la matière à analyser par de l'eau et on dose dans la solution aqueuse l'anion CrO_4^{--} avec la diphénylcarbazide.

Certains ciments renferment des matières réductrices solubles qui peuvent réduire le CrO_4^{--} en Cr^{+++} au cours de l'analyse. Nous avons élaboré quatre variantes pour le dosage du CrO_4^{--}. Elles donnent, dans la plupart des cas, des résultats concordants. S'il y a différence entre les valeurs obtenues, nous admettons comme résultat le plus probable la valeur la plus élevée des diverses variantes.

Dans la deuxième partie de notre étude, nous nous sommes occupés du dosage du chrome total et du chrome hexavalent dans les échantillons de matières premières et de ciments que toutes les fabriques suisses de ciment ont mis à notre disposition.

Nous avons constaté que les matières premières de l'industrie du ciment (calcaires, marnes, argiles, etc.) ne renferment pas de chrome hexavalent. Par contre, elles contiennent toujours une certaine quantité de chrome trivalent que nous avons dosé dans de nombreux échantillons.

Une première série d'analyses a été exécutée en été 1957, puis nous avons reçu de nouveaux échantillons qui ont été analysés en hiver 1957/58.

Dans le tableau I, nous avons réuni les résultats de nos analyses.

Les valeurs indiquées sont les moyennes de plusieurs dosages (minimum 3). La teneur en chrome est indiquée en milligrammes Cr par kg de produit sec, donc en parties de Cr pour 1 000 000 parties de matière.

[2] G. Miescher, H. P. Amrein et M. Leder, *Dermatologica 110* (1955) 266.

Quelques usines utilisent des marnes et des argiles de plusieurs types. Les résultats de la colonne 3 indiquent la teneur en chrome des échantillons prélevés dans les diverses carrières.

Dans les colonnes 5, 6 et 7, les valeurs de la première ligne, pour chaque usine, correspondent à la série d'analyses exécutée en été 1957, celles de la deuxième à la série de l'hiver 1957/58.

Les valeurs du tableau I nous conduisent aux conclusions suivantes :

1. Les calcaires (colonne 2) ne contiennent que peu de chrome. Dans les échantillons analysés nous avons trouvé de 4 à 18 mg Cr par kg de roche.

2. La teneur en Cr des marnes et argiles (colonne 3) est nettement plus élevée. A l'exception du cas particulier de l'usine III, les matières employées renferment de 24 à 114 mg Cr par kg (moyenne env. 66 mg Cr). Dans la marne grise de l'usine III, nous avons trouvé une teneur de 239 mg Cr ; dans les couches rouge violacé de la même carrière, il y a 258 mg Cr/kg.

3. Les mélanges bruts entrant dans les fours (farine, granules, boues, briquettes) contiennent normalement de 17 à 35 mg Cr par kg (colonne 4). Mais la farine de l'usine III renferme 77 mg Cr. Il n'y a pas de doute que cette teneur élevée provient de la marne particulièrement riche en chrome.

4. Lors de la fabrication du ciment, 100 parties de mélange brut (farine, boue sèche, etc.) donnent environ 60 parties de ciment. A partir d'un mélange brut contenant a mg Cr par kg, on devrait obtenir un ciment contenant

$$a' = a \cdot \frac{100}{60} \text{ mg Cr par kg.}$$

Le rapport

$$n = \frac{\text{teneur en Cr du mélange brut}}{\text{teneur en Cr du ciment}}$$

doit donc devenir

$$n = \frac{a}{a'} = \text{env. } 0{,}6.$$

Dans 13 cas, nous avons effectivement trouvé un rapport n entre les limites de 0,55 et 0,70. 2 valeurs sont nettement plus fortes (III et VIII), 2 autres plus faibles (IX et XVII).

La variation du rapport n s'explique par le fait que les échantillons de ciment prélevés à l'ensachage proviennent d'une cuisson exécutée plusieurs jours, voire plusieurs semaines auparavant. Il n'y a donc pas de correspondance directe entre la teneur en chrome du ciment et celle du mélange brut dans les échantillons prélevés à l'usine le même jour.

La constatation que n varie dans d'assez larges limites nous indique que la teneur en chrome des mélanges bruts peut changer assez fortement au cours de l'année, dans une même usine. Cette conclusion se confirme lorsqu'on compare, pour chaque usine, la teneur en chrome que nous avons trouvée dans les ciments de la première campagne (été 1957) avec celle de la deuxième (hiver 1957/58).

Tableau I. Teneur en chrome des produits de l'industrie suisse du ciment

Valeurs en mg Cr par kg

1 usine	2 calcaire	3 marne, argile	4 mélange brut (farine, boue séchée)	5 clinker	6 ciment Cr total	7 ciment Cr^{VI}	8 type des fours
I		92	32	—	54	2,0	cuve
		88		45	49	4,5	
II	14	102	33	44	48	2,4	cuve
III	10	239 (marne grise)	77	84	89	22,2	rotatif
		258 (marne rouge)		74	77	29,4	
IV	4	47	28	38	41	7,7	rotatif et cuve
		64					
V		83	33	48	54	13,7	rotatif
				46	49	13,8	
VI		49 (marne)	31	—	47	1,0	cuve
		144 (argile)		48	40	2,5	
VII		27	34	—	56	7,4	rotatif
		97		49	52	11,6	
VIII	13	33	35	—	46	6,3	rotatif
				40	44	16,2	
IX		56	17	(81 ?)	62	4,0	rotatif
				43	66	8,6	
X	18	46	29	—	44	12,6	rotatif
				37	37	12,7	
XI		47	24	45	44	2,4	rotatif et cuve
				41	43	4,5	
XII		24	27	—	49	5,0	rotatif
				31	38	7,5	
XIII	8	91	31	—	53	0	cuve
				42	48	2,9	
XIV		85	31	—	48	0	cuve
				43	38	2,8	
XV			18	34	32	10,7	rotatif
				33	28	13,1	
XVI		76 (marne grise)	26	—	44	10,6	rotatif
		61 (marne rouge)		36	37	9,9	
XVII			24	—	56	11,6	rotatif
				38	43	11,9	

5. Pour les clinkers, nous avons obtenu des résultats qui ne diffèrent que peu des teneurs en chrome des ciments. Les écarts s'expliquent de nouveau par le fait que les échantillons prélevés le même jour proviennent de différentes périodes de production.

En écartant les valeurs de l'usine III, nous trouvons pour la teneur moyenne en chrome les valeurs suivantes :

clinkers : 43 mg Cr total/kg,
ciments : 46 mg Cr total/kg.

6. La teneur en chrome hexavalent (chromate) des ciments varie dans de très larges limites :

minimum : 0 mg Cr^{VI}/kg,
maximum : 29,4 mg Cr^{VI}/kg.

Il est particulièrement intéressant de constater que les ciments fabriqués dans des fours verticaux (fours à cuve) ne renferment que très peu de chromate. Il s'agit des usines I, II, VI, XIII et XIV.

Tableau II

Teneur en Cr^{VI} des ciments fabriqués dans des fours à cuve

Usine	mg Cr^{VI} par kg			Cr^{VI} en % du Cr total (moyenne)
	1er échantillon	2e échantillon	moyenne	
I	2,0	4,5	3,3	6,3 %
II	2,4		2,4	5,0 %
VI	1,0	2,5	1,8	4,0 %
XIII	0	2,9	1,5	2,9 %
XIV	0	2,8	1,4	3,2 %
Moyenne des 5 usines			2,1	4,3 %

Par contre, on trouve dans les ciments provenant des fours rotatifs une teneur en chrome hexavalent beaucoup plus élevée, comme le montre le tableau III.

Tableau III

Teneur en Cr^{VI} des ciments fabriqués dans des fours rotatifs

Usine	mg Cr^{VI} par kg			Cr^{VI} en % du Cr total (moyenne)
	1er échantillon	2e échantillon	moyenne	
III	22,2	29,4	25,8	31,0 %
V	13,7	13,8	13,8	26,7 %
VII	7,4	11,6	9,5	17,6 %
VIII	6,3	16,2	11,3	25,0 %
IX	4,0	8,6	6,3	9,8 %
X	12,6	12,7	12,7	31,2 %
XII	5,0	7,5	6,3	14,4 %
XV	10,7	13,1	11,9	39,7 %
XVI	10,6	9,9	10,3	25,3 %
XVII	11,6	11,9	11,8	23,8 %
Moyenne des 10 usines			12,0	24,5 %

Nous n'avons pas relevé les valeurs des usines IV et XI puisque ces dernières fabriquent des ciments dans des fours à cuve et rotatifs.

On constate donc que les ciments des fours rotatifs renferment env. 6 fois plus de chrome hexavalent que les ciments des fours à cuve. Dans les premiers, env. ¼ du chrome total est du chrome hexavalent, tandis que les derniers ne contiennent qu'env. 1/25 du Cr total à l'état de Cr^{VI}.

On doit attribuer cette différence entre ces deux catégories de ciments aux conditions dans lesquelles s'effectue la cuisson. Dans le four rotatif, les gaz de combustion sont plus fortement oxydants que dans le four à cuve. Il semble aussi que les conditions favorables à l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} peuvent varier considérablement, dans un même four, durant l'année. Par exemple, nous avons trouvé dans les deux échantillons de l'usine VIII une première fois 6,3 mg Cr^{VI}/kg, soit 13,7 % du Cr total (été 1957), puis 16,2 mg Cr^{VI}/kg, soit 36,8 % du Cr total (hiver 1957/58).

La teneur particulièrement élevée en Cr^{VI} du ciment de l'usine III est due, à notre avis, à l'utilisation d'une matière première (marne) contenant du chrome en proportion exceptionnellement élevée. Par contre, dans les ciments III, le taux d'oxydation (31,0 % du Cr total à l'état de Cr^{VI}) ne paraît pas anormalement élevé (moyenne des 10 usines 24,5 % ; minimum 9,8 %, maximum 39,7 %).

7. Les quantités de chrome qu'on rencontre dans les matières premières prélevées dans les carrières (calcaire, marnes et argiles) suffisent, à elles seules, à expliquer la teneur en chrome que nous avons trouvée dans les clinkers et les ciments. Il est possible que l'usure des appareils en acier chromé augmente, dans une certaine mesure, la teneur en chrome. D'après les valeurs du tableau I, on doit conclure que cette contribution ne peut être que faible. Il est en tout cas certain que le remplacement des aciers chromés par des aciers ne contenant pas de chrome ne conduirait pas à des ciments exempts de chrome et le danger de l'eczéma au chromate persisterait.

Il est d'ailleurs à remarquer que l'emploi de broyeurs et de boulets en acier chromé pour le broyage du clinker ne présente aucun inconvénient, car le chrome provenant de ces appareils entrera dans le ciment à l'état métallique ou tout au plus sous forme de chrome trivalent, ces deux formes ne provoquant pas l'eczéma des maçons.

Par contre l'usure des concasseurs et broyeurs employés pour les matières premières (calcaires, marnes) pourrait conduire, dans une faible mesure seulement, à l'augmentation de la teneur en chrome hexavalent dans les clinkers et les ciments.

8. Comme nous l'avons indiqué sous 6, les ciments provenant des fours rotatifs renferment bien plus de chrome hexavalent que les ciments des fours à cuve. Pour abaisser la teneur en Cr^{VI} des premiers, on devrait tenter de faire la cuisson aux fours rotatifs dans une atmosphère moins fortement oxydante (diminution de l'excès d'air dans les gaz de combustion).

Annexe

Dans la fabrication des ciments courants, on ajoute au clinker, lors du broyage, une certaine quantité de gypse (env. 4–6 %) et de scories (env. 5 %).

Nous avons dosé le chrome contenu dans quelques échantillons de ces matières :

gypse (usine IV)	0 mg Cr total/kg
gypse (usine VI)	6 mg Cr total/kg
gypse (usine XIV)	6 mg Cr total/kg
scories (usine IV)	107 mg Cr total/kg
scories (usine V)	76 mg Cr total/kg
scories (usine VI)	95 mg Cr total/kg
scories (usine XI)	105 mg Cr total/kg

Il a été constaté que ces matières contiennent le chrome seulement à l'état trivalent. Leur présence dans les ciments ne présente donc aucun inconvénient en ce qui concerne les risques de l'eczéma au chrome.

Les charbons contiennent également un peu de chrome. Nous avons trouvé les teneurs suivantes dans deux échantillons :

charbon de l'usine V	15 mg Cr/kg charbon,
	soit 164 mg Cr/kg cendres,
charbon de l'usine XV	11 mg Cr/kg charbon,
	soit 87 mg Cr/kg cendres.

Ce travail a bénéficié d'un subside du Fonds National de la Recherche scientifique ; je lui exprime ma vive gratitude.

J'adresse également mes remerciements aux 17 fabriques suisses de ciment qui ont mis à ma disposition les échantillons nécessaires à cette étude.

MM. P. Cusani, J.-P. Quinche et G. Du Pasquier ont droit à ma sincère reconnaissance pour leur précieuse collaboration.

Résumé

La constatation de H. Jaeger et E. Pelloni que l'eczéma au ciment est provoqué par de faibles quantités de chromates solubles contenues dans les ciments a donné lieu à une étude concernant la teneur en chrome total et en chrome hexavalent des divers produits de l'industrie du ciment.

Il est établi que les matières premières (calcaires, marnes et argiles) renferment de faibles quantité de chrome trivalent, qui, pendant la cuisson, s'oxydent par-

tiellement en chromates solubles dans l'eau. Dans les fours à cuve, le taux d'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} est de l'ordre de $^1/_{25}$ du Cr total, tandis que dans les fours rotatifs env. ¼ du Cr est oxydé en Cr^{VI} (min. env. 10%, max. env. 40%).

Le chrome contenu dans les ciments provient essentiellement des matières premières employées ; une faible part seulement est due à l'usure des appareils en acier chromé.

Les ciments fabriqués en Suisse contiennent en moyenne env. 40 à 60 mg Cr total par kg. Les fours à cuve produisent des ciments renfermant env. 2 mg Cr^{VI}, tandis que les ciments des fours rotatifs contiennent en moyenne 12 mg Cr^{VI} par kg.