

Trioxyde de chrome

Fiche toxicologique n°1 - Edition Mai 2019

Généralités

L'appellation « acide chromique » est réservée au trioxyde de chrome en solution aqueuse.

Formule:

CrO₃

Substance(s)

Formule Chimique	Détails		
CrO ₃	Nom	Trioxyde de chrome	
	Numéro CAS	1333-82-0	
	Numéro CE	215-607-8	
	Numéro index	024-001-00-0	
	Synonymes	Anhydride chromique , Oxyde de chrome VI	

Etiquette



Trioxyde de chrome

Danger

- H271 Peut provoquer un incendie ou une explosion ; comburant puissant
- H350 Peut provoquer le cancer
- H340 Peut induire des anomalies génétiques
- H361f Susceptible de nuire à la fertilité
- H330 Mortel par inhalation
- H311 Toxique par contact cutané
- H301 Toxique en cas d'ingestion
- H372 Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée
- H314 Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux
- H334 Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation
- H317 Peut provoquer une allergie cutanée
- H410 Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du réglement CE n° 1272/2008. 215-607-8

Selon l'annexe VI du règlement CLP.

ATTENTION : pour les mentions de danger H301, 311, 330, 361 et 372, se reporter à la section "Réglementation".

Caractéristiques

Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES

Utilisations

[5, 7]

Le trioxyde de chrome est utilisé dans les activités suivantes :

- formulations de produits pour le traitement de surface des métaux (galvanoplastie, passivation).
- fabrication de produits de traitement du bois ;
- fabrication de catalyseurs, de pigments;
- intermédiaire de fabrication d'autres composés du chrome (dioxyde de chrome).

Le trioxyde de chrome figure à l'annexe XIV du règlement REACH depuis le 17 avril 2013 ; son utilisation est soumise à une procédure d'autorisation délivrée par la Commission Européenne (voir chapitre Réglementation).

Propriétés physiques

[1 à 7]

Le trioxyde de chrome se présente sous la forme de cristaux, de paillettes, de granulés ou d'une poudre de couleur rouge foncé, à reflets violacés. Il est hygroscopique, très soluble dans l'eau (62,5 g dans 100 g d'eau à 20 °C) et ses solutions ont un caractère acide fort (pH < 1 pour une solution à 1 %).

Nom Substance	Détails		
Trioxyde de chrome	Formule	CrO ₃	
	Masse molaire	100	
	Point de fusion	196 °C	
	Point d'ébullition	se décompose à 250 °C en Cr ₂ O ₃ et O ₂	
	Densité	2,7 à 20 °C	

Propriétés chimiques

[1, 4, 5, 7]

Le trioxyde de chrome est un composé extrêmement réactif en raison de son pouvoir oxydant puissant. Il réagit violemment (jusqu'à l'incendie et l'explosion) avec les substances réductrices et la plupart des poudres métalliques (soufre, phosphore, sulfure d'hydrogène, ammoniaque et sels d'ammonium, sodium, potassium, sélénium et leurs sels). Un très grand nombre de matières organiques (papier, bois, graisses, solvants...) sont oxydées par le trioxyde de chrome et peuvent s'enflammer par simple contact avec celui-ci.

 $Le \ produit \ est \ tr\`es \ corrosif \ pour \ de \ nombreux \ m\'etaux. \ Dans \ certaines \ conditions, \ il \ se \ forme \ une \ couche \ d'oxyde \ qui \ passive \ le \ m\'etal.$

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP)

[9, 10]

Des valeurs limites contraignantes d'exposition professionnelle (VLEP) dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le trioxyde de chrome.

Substance	Pays	VLEP 8h (mg/m³)	VLEP CT (mg/m³)	VLEP Description
Chrome hexavalent Cr(VI) et ses composés	France (VLEP réglementaire contraignante - 2012)	0,001	0,005	mention peau
Composés du chrome hexavalent - Composés hydrosolubles	Etats-Unis (ACGIH - 2018)	0,0002 (en Cr(VI))	0,0005 (en Cr(VI))	

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

[11 à 14]

- Prélèvement des particules en suspension dans l'air sur un filtre en fibre de quartz ou d'une membrane en PVF, PVC/copolymère acrylique (imprégné d'alcali),
 PVC et PTFE fabriqués à partir d'un matériau qui ne réagit pas avec le chrome hexavalent;
- Extraction alcaline;
- Analyse par chromatographie ionique: séparation éventuelle des autres cations métalliques et du chrome trivalent, dérivation post-colonne à la diphénylcarbazide, dosage du complexe CrVI-diphénylcarbazone par spectrophotométrie d'absorption dans le visible à 540 nm.

Incendie - Explosion

[4]



Le trioxyde de chrome n'est pas un produit combustible. Toutefois, au regard de son pouvoir comburant puissant, il favorise et peut même provoquer des incendies au contact de produits combustibles, avec risque d'explosion (voir "Propriétés chimiques"). Les matériaux (textiles par exemple) imprégnés d'acide chromique (solution aqueuse de trioxyde de chrome) deviennent plus facilement inflammables.

En cas d'incendie, choisir l'agent d'extinction en fonction des autres produits/matériaux impliqués ; l'eau peut être utilisée, de préférence sous forme pulvérisée, sauf en cas d'incompatibilité avec les autres produits/matériaux.

Refroidir à l'aide d'eau pulvérisée les containers exposés ou ayant été exposés au feu.

Les intervenants qualifiés seront équipés de combinaisons de protection spéciales et d'appareils respiratoires autonomes isolants.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

[5, 14, 15]

La voie respiratoire est la voie principale d'absorption du trioxyde de chrome. Son action sur la peau est surtout locale. La toxicité du trioxyde de chrome résulte de son pouvoir corrosif et des espèces réactives générées lors de sa réduction.

Chez l'animal

Les données ont été établies à partir d'études chez le rat, la souris, le cochon d'Inde et le lapin. Vingt à trente pour cent du chrome hexavalent (VI) passent dans la circulation sanguine après absorption par voie respiratoire. L'absorption est faible par voie cutanée (1 - 4 %) et par voie orale (2 - 9 %); l'absorption gastro-intestinale diminue avec la quantité de nourriture ingérée; elle est limitée par la réduction du chrome VI en chrome III dans l'estomac. Le chrome VI est transporté par les hématies qui le réduisent principalement en chrome III; il est en partie stocké dans les globules rouges, en partie distribué dans tout l'organisme y compris le placenta. Après exposition chronique, le chrome VI s'accumule dans les poumons, la rate (où sont détruites les hématies en fin de vie), les intestins, les reins, le foie et les testicules.

De 20 à 70 % de la dose administrée sont éliminés sous forme réduite (Cr III) par les urines ou les fèces ; cette voie devenant prépondérante en cas d'absorption per

Chez l'homme

Chez l'Homme, son absorption digestive est faible. En milieu professionnel, l'absorption se fait surtout par inhalation.

Surveillance biologique de l'exposition

[16

En raison de la réduction rapide du chrome hexavalent en chrome trivalent après absorption, les dosages de chrome sanguin et urinaire reflètent la quantité totale de chrome absorbé

Elles ne sont pas spécifiques des expositions professionnelles au chrome VI car elles intègrent également les expositions au chrome III (inhalation et/ou alimentation) et au chrome métal (chrome élémentaire, chrome 0).

Le dosage du chrome urinaire, prélèvement fait en fin de poste de travail et fin de semaine, est un bon indicateur de l'exposition récente de la semaine mais également de l'exposition ancienne à toutes les formes de chrome (VI, III et métal). Des prélèvements en début et fin de poste permettent une bonne évaluation de l'exposition de la journée au chrome soluble. Même après plusieurs mois d'arrêt d'exposition, la chromurie peut rester supérieure aux valeurs de la population générale.

Le dosage du chrome sur sang total ou sur sérum en fin de poste et fin de semaine refléterait pour le chrome sérique l'exposition récente (des deux jours précédents) et pour le chrome sanguin total l'exposition à long terme mais également l'exposition récente au chrome. Ce paramètre est très sensible et bien corrélé au chrome urinaire

Le dosage du chrome intraérythrocytaire serait spécifique de l'exposition au chrome hexavalent. En l'absence de donnée suffisante, ce dosage ne peut être proposé en routine.

Des valeurs biologiques d'interprétation en population professionnellement exposée ont été établies pour le chrome urinaire.

Mode d'action

[17]

Le chrome VI est un oxydant fort et diffuse facilement à travers les membranes. Il détruit ainsi les cellules épithéliales des voies respiratoires, de la peau, ou des voies digestives exposées. Au cours de sa réduction intracellulaire en chrome III, des dérivés réactifs de l'oxygène peuvent être produits. Ces composés très réactifs sont susceptibles d'engendrer diverses réactions cytotoxiques en cascade comme la lipoperoxydation.

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

[5, 14, 15]

La toxicité aiguë du trioxyde de chrome résulte essentiellement de son caractère corrosif.

L'inhalation, l'ingestion et l'absorption percutanée de trioxyde de chrome sont létales pour différentes espèces animales (souris, rat, lapin). Elles provoquent de graves lésions des tissus exposés, des saignements et ulcérations, une cyanose et une détresse respiratoire. La CL50 par inhalation est évaluée à 217 mg/m³ chez le rat exposé à un aérosol pendant 4 heures. Les DL50 par voie orale se situent entre 52 et 113 mg/kg chez le rat, entre 135 et 175 mg/kg chez la souris et à 57 mg/kg chez le cochon d'Inde. La DL50 par voie cutanée est évaluée à 55 mg/kg chez le rat.



Le trioxyde de chrome est très irritant à corrosif chez le lapin, propriété attendue en raison de son faible pH. Les composés solubles du chrome VI induisent une sensibilisation cutanée chez la souris et le cochon d'Inde; on observe des réactions croisées avec le chrome III qui semblent montrer que celui-ci constitue l'haptène final

Toxicité subchronique, chronique

[5, 14, 15, 18]

L'exposition chronique au chrome VI, par inhalation, provoque inflammations et ulcérations.

Soumise à l'inhalation répétée de trioxyde de chrome (1,8 et 3,6 mg/m ³ Cr VI) pendant au moins 8 mois, la souris développe des symptômes dus aux propriétés irritantes voire corrosives de la substance : ulcérations, perforation du septum nasal, inflammation de la muqueuse nasale, du pharynx, prolifération de cellules épithéliales de la trachée, emphysème.

Des signes équivalents sont observés chez le rat dès la première semaine d'exposition; ces signes peuvent régresser après plusieurs semaines. L'atteinte pulmonaire s'accompagne d'une réaction inflammatoire, mise en évidence par une mobilisation des macrophages alvéolaires. Une dose sans effet toxique de 0,7 mg/m ³ a été mise en évidence chez le rat.

Les autres voies d'exposition n'ont pas été étudiées chez l'animal.

Effets aénotoxiques

[5, 14, 15]

Le trioxyde de chrome est mutagène dans plusieurs modèles d'études in vitro. Il est classé par l'Union européenne, comme d'autres composés hydrosolubles du chrome VI, mutagène catégorie 2.

Les données disponibles concernent essentiellement d'autres composés solubles du chrome VI et démontrent leur génotoxicité. Le trioxyde de chrome, pour sa part, donne des résultats positifs dans les tests suivants :

- tests de réplication d'ADN in vitro : diminution de la fidélité de la réplication ;
- tests bactériens de mutations ponctuelles (chez E.coli ou S. typhimurium);
- tests de mutations ponctuelles cellules mammifères en culture ;
- tests cytogénétiques (micronoyau, échange de chroma-tides sœurs) sur cellules de rongeurs en culture.

Le trioxyde de chrome déclenche une réponse SOS chez *E.coli*, qui pourrait contribuer à la mutagenèse induite par les adduits à l'ADN formé par le Cr VI, bloquant la machinerie de réplication. Certains facteurs du système de réparation des mésappariements seraient également impliqués [12].

Effets cancérogènes

[5, 14, 15]

Des tumeurs induites par le trioxyde de chrome ont été mises en évidence par inhalation chez le rat et par administration intrabronchique chez la souris. Le trioxyde de chrome est classé dans la catégorie 1 (1A) des cancérogènes par l'Union européenne et dans le groupe 1 par le CIRC.

De nombreux animaux inhalant le trioxyde de chrome de façon chronique présentent une inflammation voire une hyperplasie des voies respiratoires. Quelques études chez la souris exposée pendant 6 à 12 mois à une inhalation de 1,8 à 13 mg/m³ de Cr VI montrent des cas de papillome nasal et d'adénomes pulmonaires. L'implantation intrabronchique de 1 à 130 mg de Cr VI chez le rat induit le développement de quelques métaplasies bronchiques et quelques carcinomes.

La formation de tumeurs au site d'injection après administration intrapleurale ou intramusculaire chez le rat est peu pertinente en raison du type de voies choisies dans ces études.

Effets sur la reproduction

[5, 14, 15, 20]

Le trioxyde de chrome peut altérer la fertilité et provoquer des signes d'embryotoxicité (résorptions fœtales et retard de développement) chez les rongeurs.

Dans une étude subchronique, l'administration de 10 ou 20 mg/kg de trioxyde de chrome à des rats modifie la qualité et le nombre de leurs spermatozoïdes. Les tubules séminifères adoptent une morphologie anormale.

Chez le hamster, l'injection intraveineuse de 2,6 mg Cr Vl/kg provoque retards de développement, hydrocéphales et fentes palatines. Puis, à partir de 3,9 mg Cr Vl/kg, dose toxique pour la mère. s'aioutent des troubles de l'ossification et des résorptions fœtales.

Une étude chez la souris, traitée par 5,2 à 10,4 mg Cr/kg par voie sous-cutanée, rapporte des effets embryo- et foetotoxiques, des retards de développement et une augmentation de l'incidence des fentes palatines. Ces observations ne surviennent cependant qu'à 10,4 mg/kg, dose toxique pour la mère.

Toxicité sur l'Homme

Les intoxications aiguës se traduisent par une irritation importante de la peau et des muqueuses (oculaires, respiratoires et digestives). Les contacts répétés avec la peau produisent des ulcérations, et l'inhalation des lésions des voies aériennes (rhinite, laryngite, pharyngite bronchites). Quelques cas d'asthme sont rapportés de même que des tubulopathies rénales. L'exposition aux dérivés du chrome VI est susceptible de provoquer des cancers bronchiques. Les effets sur la reproduction ne sont pas documentés.

[5, 14, 15]

Toxicité aiguë

L'inhalation d'aérosols détermine une irritation des muqueuses respiratoires, notamment de la muqueuse nasale où peuvent apparaître des ulcérations, mais aussi pulmonaire entraînant douleurs thoraciques, toux, dyspnée et cyanose. Les niveaux précis d'exposition engendrant ces effets ne sont pas déterminés.

www.inrs.fr/fichetox Trioxyde de chrome - Edition : Mai 2019 Page 4 / 10

Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES

L'ingestion accidentelle est responsable de lésions caustiques du tube digestif pouvant se traduire par des brûlures bucco-oesophagiennes avec parfois œdème de la glotte, des vomissements sanglants, de violentes douleurs épigastriques et un syndrome dysentérique. Ce dernier entraînant d'importants désordres hydroélectriques est la cause principale d'un collapsus cardiovasculaire. Dans les jours qui suivent, on peut observer une insuffisance rénale par atteinte tubulaire ainsi que, dans quelques cas, une hépatite cytolytique et une hémolyse. Des cas mortels ont été décrits.

Par contact avec la peau, le trioxyde de chrome provoque des brûlures sévères. Dans certains cas, on a pu observer des atteintes systémiques avec atteinte rénale et décès mais uniquement lorsque la peau est fortement lésée soit par l'acidité, soit par des brûlures thermiques.

L'atteinte oculaire, dans des atmosphères chargées d'aérosols, se traduit habituellement par des conjonctivites, mais les projections de poussières ou de solutions concentrées peuvent entraîner des lésions sévères de la cornée (œdème, opacification).

Toxicité chronique

Le contact répété avec la peau et les muqueuses et l'inhalation chronique d'atmosphères chargées d'aérosols de trioxyde de chrome entraînent des pathologies connues depuis longtemps.

Au niveau cutané, on observe des ulcérations caractéristiques (pigeonnaux), peu étendues mais profondes, qui siègent surtout sur la face dorsale des mains ou sur la face latérale des doigts; leur guérison est lente et laisse souvent des cicatrices rétractiles. Elles peuvent survenir à n'importe quel endroit du corps où il y a un contact cutané avec le chrome. On note également des dermites eczématiformes.

Au niveau des voies respiratoires, des atrophies, des ulcérations de la muqueuse nasale sont fréquentes, surtout en cas d'hygiène personnelle insuffisante avec apport du chrome au niveau du nez par les doigts. Elles aboutissent souvent à des perforations de la cloison. C'est pourquoi dans l'industrie de l'électrométallurgie, des cas ont été observés pour des niveaux atmosphériques très faibles (inférieur à 0,004 mg/m³ de trioxyde de chrome). On peut observer également des rhinites chroniques avec saignement de nez, des laryngites et des pharyngites et aussi des ulcérations bronchiques et des bronchites rebelles.

De rares cas d'asthme ont été décrits lors d'exposition à du chrome VI, dont plusieurs dans le cadre d'usine d'électrolyse.

Il est possible enfin de rencontrer des effets digestifs (œsophagites, gastro-entérites, ulcères gastroduodénaux) et des néphrites tubulaires. Les atteintes rénales semblent survenir aux mêmes niveaux d'exposition que les atteintes pulmonaires.

Effets génotoxiques

Quelques études ont été conduites chez des travailleurs exposés au chrome VI chez lesquels les lymphocytes circulants ont été isolés et examinés à la recherche d'aberrations chromosomiques, de micronoyaux, d'échanges de chromatides sœurs et de modifications du nombre de chromosomes. En général, dans les études bien menées, les résultats sont négatifs y compris dans les entreprises d'électrolyse. Certaines donnent des résultats positifs mais il s'agit pour la plupart d'études de qualité médiocre.

Effets cancérogènes

Plusieurs études épidémiologiques menées dans l'industrie de la production des chromates et des pigments à base de chromate ont démontré que celle-ci comporte un risque accru de cancer pulmonaire, sans que les composés responsables n'aient pu être identifiés. Des études chez les ouvriers de l'électrolyse (plaqueurs), qui sont principalement exposés au trioxyde de chrome, rapportent également une augmentation des cancers pulmonaires, sans qu'il soit possible d'établir une relation dose-réponse claire.

Le trioxyde de chrome est considéré comme les autres composés du chrome (VI) cancérogène pour l'homme par le CIRC (groupe 1) [21].

Effets sur la reproduction

Quelques études ont été publiées chez des femmes exposées professionnellement au chrome ; leur qualité ne permet pas d'en tirer de conclusion utilisable.

Réglementation

Rappel: La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche: mai 2019

Les textes cités se rapportent essentiellement à le prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques "Protection de la population", "Protection de l'environnement" et "Transport" ne sont que très partiellement renseignées.

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents cancérogènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction dits CMR, de catégorie 1A ou 1B)

- Articles R. 4412-59 à R. 4412-93 du Code du travail.
- Circulaire DRT du ministère du travail n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

Prévention des incendies et des explosions

Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.

Douches

 Article R. 4228-8 du Code du travail et arrêté du 23 juillet 1947 modifié, fixant les conditions dans lesquelles les employeurs sont tenus de mettre les douches à la disposition du personnel effectuant des travaux insalubres ou salissants (régime général).



Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

Article R.4412-149 du Code du travail et Décret n° 2012-746 du 9 mai 2012 établissant la liste des VLEP contraignantes (JO du 10 mai 2012)

Maladies à caractère professionnel

Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

Maladies professionnelles

 Article L. 461- 4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail; tableaux n° 10, 10 bis et 10 ter.

Suivi Individuel Renforcé (SIR)

Article R. 4624-23 du Code du travail.

Surveillance médicale post-professionnelle

- Article D. 461-25 du Code de la sécurité sociale.
- Arrêté du 28 février 1995 (JO du 22 mars 1995) fixant le modèle-type d'attestation d'exposition et les modalités d'examen dans le cas du suivi post professionnel : annexe 1 et annexe 2 modifiée par l'arrêté du 6 décembre 2011 (JO du 15 décembre 2011).

Travaux interdits

- Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : article D. 4153-17 du Code du travail. Des dérogations sont possibles sous conditions : articles R. 4153-38 à R. 4153-49 du Code du travail.
- Femmes enceintes ou allaitant: article D. 4152-10 du Code du Travail.

Entreprises extérieures

 Article R. 4512-7 du Code du travail et arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Classification et étiquetage

a) *substance* trioxyde de chrome

Le règlement (CE) n° 1272/2008 modifié du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE du 31 décembre 2008), dit « Règlement CLP », introduit, dans l'Union européenne, le système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du trioxyde de chrome harmonisés figurent dans l'annexe VI du règlement. La classification est :

- Matière solide comburante catégorie 1 ; H271
- Cancérogénicité catégorie 1A; H350
- Mutagénicité sur cellules germinales catégorie 1B; H340
- Toxicité pour la reproduction catégorie 2 ; H361f (***)
- Toxicité aiguë (par inhalation) catégorie 2 (*); H330
- Toxicité aiguë (par voies cutanée et orale) catégorie 3 (*); H311 H301
- Toxicité spécifique pour certains organes cibles, exposition répétée, catégorie 1; H372 (**)
- Corrosion cutanée, catégorie 1 A; H314
- Sensibilisations respiratoire et cutanée catégorie 1 ; H334 H317
- Danger pour l'environnement aquatique, toxicités aiguë et chronique catégorie 1 ; H400 H401.

(*) Cette classification est considérée comme une classification minimale; La classification dans une catégorie plus sévère doit être appliquée si des données accessibles le justifient. Par ailleurs, il est possible d'affiner la classification minimum sur la base du tableau de conversion présenté en Annexe VII du règlement CLP quand l'état physique de la substance utilisée dans l'essai de toxicité aiguë par inhalation est connu. Dans ce cas, cette classification doit remplacer la classification minimale.

(**) Selon les règles de classification préexistante, la classification s'appliquait pour une voie d'exposition donnée uniquement dans les cas où il existait des données justifiant la classification en fonction de cette voie. Le règlement CLP prévoit que la voie d'exposition ne doit être indiquée dans la mention de danger que s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie ne peut conduire au même danger. Faute d'informations sur les voies d'exposition non classées (absence de données ou absence d'effet), la classification préexistante a été convertie en classification CLP mais sans précision de voie d'exposition".

(***) La classification de ces substances fait état d'effets sur la fertilité ("F" ou "f") ou sur le développement ("D" ou "d"). Sauf preuves du contraire, les effets sur la fertilité ou sur le développement non mentionnés dans ces classifications ne peuvent néanmoins pas être exclus.

b) *mélanges* (préparations) contenant du trioxyde de chrome

Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

Des limites spécifiques de concentration ont été fixées pour le trioxyde de chrome quant à l'irritation respiratoire; tout mélange contenant au moins 1 % de trioxyde de chrome doit également être étiqueté H335.

Interdiction / Limitations d'emploi

Produits CMR

Règlement (UE) n° 552/2009 de la Commission du 22 juin 2009 modifiant l'annexe XVII de règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH) relative aux restrictions applicables à certaines substances dangereuses (point 28 : substances figurant à l'annexe VI du règlement CLP et classées cancérogènes 1A ou 1B; point 29 : substances figurant à l'annexe VI du règlement CLP et classées mutagènes 1A ou 1B).

Substance faisant l'objet d'une interdiction au titre de l'Annexe XIV de Reach

www.inrs.fr/fichetox Trioxyde de chrome - Edition : Mai 2019 Page 6 / 10

Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES

Règlement (UE) n° 348/2013 de la Commission du 17 avril 2013 modifiant l'annexe XIV du règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH) relative à l'autorisation des substances chimiques; pour le trioxyde de chrome, la date limite de demande d'autorisation a été fixée au 21 mars 2016 et la date limite d'utilisation sans autorisation a été fixée au 21 septembre 2017.

Protection de la population

Se reporter aux règlements modifiés (CE) 1907/2006 (REACH) et (CE) 1272/2008 (CLP). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé de la santé.

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement : les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE.

Pour consulter des informations thématiques sur les installations classées, veuillez consulter le site (https://aida.ineris.fr) ou le ministère chargé de l'environnement et ses services (DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et duogement) ou les CCI (Chambres de Commerce et d'Industrie)).

Transport

Se reporter entre autre à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur (https://unece.org/fr/about-adr). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

En raison de la toxicité du trioxyde de chrome, des mesures sévères de prévention et de protection s'imposent et des exigences particulières sont à respecter lors de son stockage et de sa manipulation (cf. dispositions réglementaires du Code du travail relatives à la prévention du risque cancérogène, mutagène et toxique pour la reproduction).

Au point de vue technique

Information et formation des travailleurs

- Instruire le personnel des risques présentés par la substance, des précautions à observer, des mesures d'hygiène à mettre en place ainsi que des mesures d'urgence à prendre en cas d'accident.
- Former les opérateurs à la manipulation des moyens d'extinction (extincteurs, robinet d'incendie armé...).
- Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte: Lavage soigneux des mains (savon et eau) après manipulation et changement de vêtements de travail. Ces vêtements de travail sont fournis gratuitement, nettoyés et remplacés si besoin par l'entreprise. Ceux-ci sont rangés séparément des vêtements de ville. En aucun cas les salariés ne doivent quitter l'établissement avec leurs vêtements et leurs chaussures de travail.
- Ne pas fumer, vapoter, boire ou manger sur les lieux de travail.

Manipulation

- N'entreposer dans les ateliers que **des quantités réduites de substance** et ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- Éviter tout contact de produit avec la peau et les yeux. Éviter l'inhalation de poussières et aérosols. Effectuer en système clos toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, prévoir une aspiration des poussières et aérosols à leur source d'émission, ainsi qu'une ventilation des lieux de travail conformément à la réglementation en vigueur [22].
- Réduire le nombre de personnes susceptibles d'être exposées au trioxyde de chrome.
- Éviter tout rejet atmosphérique de trioxyde de chrome.
- Faire contrôler **annuellement** l'exposition atmosphérique des salariés au trioxyde de chrome par un **organisme accrédité** et s'assurer du respect de la ou des valeurs limites d'exposition professionnelle réglementaire(s) (§ Méthodes de détection et de détermination dans l'air).
- Au besoin, les espaces dans lesquels la substance est stockée et/ou manipulée doivent faire l'objet d'une signalisation [23].
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du trioxyde de chrome sans prendre les précautions d'usage
 [24].
- Supprimer toute autre source d'exposition par contamination accidentelle (remise en suspension dans l'air, transfert vers l'extérieur ou contact cutané) en procédant à un nettoyage régulier des locaux et postes de travail.

Équipements de Protection Individuelle (EPI)

Le choix des EPI dépend des conditions au poste de travail et de l'évaluation des risques professionnels. Ils ne doivent pas être source d' électricité statique (chaussures antistatiques, vêtements de protection et de travail dissipateurs de charges) [25, 26]. Une attention particulière sera apportée lors du retrait des équipements afin d'éviter toute contamination involontaire. Ces équipements seront éliminés en tant que déchets dangereux [27 à 30].

- Appareils de protection respiratoire: Leurs choix dépendent des conditions de travail; si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type
 P3 lors de la manipulation de la substance [31].
- Gants: Les matériaux préconisés pour un contact prolongé sont: caoutchouc butyle, polychlorure de vinyle, Viton ®. D'autres matériaux peuvent également être recommandés pour des contacts intermittents ou en cas d'éclaboussure tels que le caoutchouc nitrile. Certains matériaux sont à éviter: caoutchoucs naturel et néoprène, alcool polyvinylique [32, 33].
- Vêtements de protection: Quand leur utilisation est nécessaire (en complément du vêtement de travail), leurs choix dépendent de l'état physique de la substance. Seul le fabricant peut confirmer la protection effective d'un vêtement contre la substance. Dans le cas de vêtements réutilisables, il convient de se conformer strictement à la notice du fabricant [34].
- Lunettes de sécurité: La rubrique 8 « Contrôles de l'exposition / protection individuelle » de la FDS peut renseigner quant à la nature des protections oculaires pouvant être utilisées lors de la manipulation de la substance [35].

Stockage

Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES

- Stocker le trioxyde de chrome dans des locaux frais et sous ventilation mécanique permanente. Séparer le trioxyde de chrome des produits combustibles, réducteurs ou inflammables. Si possible, le stocker à l'écart des autres produits chimiques dangereux (voir § "Propriétés chimiques").
- Prendre toutes les dispositions pour s'assurer de la compatibilité des matériaux des récipients de stockage avec le trioxyde de chrome (en contactant par exemple le fournisseur de la substance ou celui du matériau envisagé).
- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter conformément à la réglementation. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement.
- Le sol des locaux sera imperméable et constitué de matériaux résistants à l'oxydation (pas de bois) et sera réalisé de façon à permettre le lavage et l'évacuation contrôlée des eaux de nettoyage.
- Mettre à disposition dans ou à proximité immédiate du local/zone de stockage des moyens d'extinction adaptés à l'ensemble des produits stockés.

Déchets

- Le stockage des déchets doit suivre les mêmes règles que le stockage des substances à leur arrivée (§ stockage).
- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par le trioxyde de chrome.
- Conserver les déchets et les produits souillés dans des récipients spécialement prévus à cet effet, clos et étanches. Les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation en vigueur.

En cas d'urgence

- En cas de déversement accidentel de trioxyde de chrome, le balayage et l'utilisation de la soufflette sont à proscrire. Récupérer le produit en l'aspirant avec un aspirateur industriel. Si le produit est en solution, le récupérer après l'avoir recouvert avec un matériau absorbant inerte (sable ou terre). Éloigner tout matériau combustible (bois, papiers, huile). Laver à grande eau la surface ayant été souillée [36].
- Des appareils de protection respiratoires isolants autonomes sont à prévoir à proximité et à l'extérieur des locaux pour les interventions d'urgence.
- Prévoir l'installation de fontaines oculaires et de douches de sécurité.
- Si ces mesures ne peuvent pas être réalisées sans risque de sur-accident ou si elles ne sont pas suffisantes, contacter les équipes de secours interne ou externe au site.

Au point de vue médical

Lors des visites initiales et périodiques

- Examen clinique: rechercher particulièrement une dermatose chronique ou récidivante, des troubles respiratoires et ORL, des troubles du tractus digestif supérieur ou une sensibilisation préalable au chrome
- Examens complémentaires: l'examen clinique initial peut être complété par une radiographie pulmonaire et des épreuves fonctionnelles respiratoires (EFR) de base voire un bilan hépatique et rénal qui serviront d'examens de référence. La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer d'autres examens complémentaires (radiographie de thorax, EFR, ...) seront déterminées par le médecin du travail en fonction des données de l'examen clinique et de l'appréciation de l'importance de l'exposition.

Fertilité

- Des difficultés de conception chez l'homme et/ou la femme seront systématiquement recherchées à l'interrogatoire.
- Si de telles difficultés existent, le rôle de l'exposition professionnelle doit être évalué. Si nécessaire, une orientation vers une consultation spécialisée sera proposée en fournissant toutes les données disponibles sur l'exposition et les produits.

Femmes enceintes et/ou allaitantes

- L'exposition au trioxyde de chrome doit être évitée pendant toute la grossesse et l'allaitement du fait de sa génotoxicité sur cellules germinales.
- Il est conseillé de ne pas commencer une grossesse dans les trois mois suivant une exposition paternelle et/ou maternelle.
- Rappeler aux femmes en âge de procréer l'intérêt de déclarer le plus tôt possible leur grossesse à l'employeur, et d'avertir le médecin du travail.
- Si malgré tout, une exposition durant la grossesse se produisait, informer la personne qui prend en charge le suivi de cette grossesse, en lui fournissant toutes les données concernant les conditions d'exposition ainsi que les données toxicologiques.

Surveillance biologique de l'exposition

- Les valeurs biologiques d'interprétation de la population professionnellement exposée concernent le plus souvent l'exposition au chrome VI et ne sont applicables que pour certaines expositions.
- Le dosage du chrome urinaire en fin de poste et fin de semaine de travail est le paramètre à privilégier pour apprécier l'exposition au chrome. Des taux non nuls de chrome urinaire sont retrouvés chez des sujets non professionnellement exposés.
- Le CES VLEP de l'ANSES recommande une valeur limite biologique (VLB) pour le chrome urinaire (basée sur une exposition au chrome hexavalent et à ses composés à la VLEP-8h de 1 μg/m³) de 2,5 μg/L (ou 1,8 μg/g, de créatinine) en fin de semaine. Cette valeur ne s'applique qu'au chrome hexavalent dans le secteur du chromage.
- Le BEI (Biological Exposure Indice) de l'ACGIH a été fixé pour le chrome total urinaire à 25 μg/L en fin de poste et fin de semaine (augmentation de 10 μg/L au cours du poste), pour une exposition au chrome (VI), fumées solubles dans l'eau.
- La valeur biologiques d'interprétation finlandaise (BAL Biological Action Level) proposée, lors d'une exposition au chrome VI et ses composés inorganiques
 (quel que soit le type d'activité), pour le chrome urinaire est de 10,4 μg/L en fin de poste et fin de semaine avec une valeur cible de 0,52 μg/L (cette dernière est
 basée sur une DNEL (derived no-effect level) ou dose calculée sans effet).

Autres

• Recommander aux porteurs de lentilles de contact d'utiliser des verres correcteurs lors des travaux où ils peuvent être exposés à des aérosols acides.

Conduites à tenir en cas d'urgence

 En cas de contact cutané, appeler immédiatement un SAMU. Retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes. Dans tous les cas consulter un médecin.

Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES

- En cas de projection oculaire: appeler immédiatement un SAMU. Rincer immédiatement et abondamment les yeux à l'eau courante pendant au moins 15 minutes, paupières bien écartées; en cas de port de lentilles de contact, les retirer avant le rinçage. Dans tous les cas consulter un ophtalmologiste, et le cas échéant signaler le port de lentilles
- En cas d'inhalation: appeler immédiatement un SAMU, faire transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Transporter la victime en dehors de la zone polluée en prenant les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Si la victime est consciente, la maintenir au maximum au repos. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si nécessaire, retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et commencer une décontamination cutanée et oculaire (laver immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes).
- En cas d'ingestion: appeler immédiatement un SAMU ou un centre antipoison, faire transférer la victime en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Si la victime est consciente, faire rincer la bouche avec de l'eau, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation.

Bibliographie

- 1 | Chromium trioxide. Fiche CHEMINFO n° 3361. Canadian Centre for Occupational Health and Safety. Consultable sur CD Rom CCInfo, 2005.
- 2 | Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4e éd., vol. 6. New York: John Wiley and sons; 1992: 263-311.
- 3 | Beliles RP The metals. In: Clayton GD, Clayton FE Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 4e éd., vol. II, part C. New York: John Wiley and sons; 1995: 1879-2352.
- 4 | Chromic trioxide. In: Base de données HSDB. NLM, 2016 (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/).
- 5 | Chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate, potassium dichromate. Volume 53, European Union Risk Assessment Report. ECHA, 2005 (https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals).
- 6 | The Merck Index, 12e ed. Rahway: Merck and Co; 1996: 375.
- 7 | Chromium trioxide Dossier d'enregistrement. Echa, 2018 (https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals).
- 8 | Chrome hexavalent et ses composés. Aide mémoire technique « Les valeurs limites d'exposition professionnelles aux agents chimiques ». ED n° 984. INRS (http://www.inrs.fr/).
- 9 | Chromium and inorganic compounds. In: Guide to Occupational Exposure Values. ACGIH, 2012.
- 10 | Chrome VI. Méthode M-43. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2017 (http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html).
- 11 | Chromium, hexavalent. Method 7600. In: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 5th edition. NIOSH, 2015 (https://www.cdc.gov/niosh/nmam/).
- 12 | Norme NF ISO 16740, indice de classement AFNOR X 43-204. Air des lieux de travail Détermination du chrome hexavalent dans les particules en suspension dans l'air. Méthode par chromatographie ionique et détection spectrophotométrique avec diphénylcarbazide. AFNOR, juin 2005.
- 13 | Chromium, hexavalent by Ion Chromatography. Method 7605. In: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition. NIOSH, 2003 (https://www.cdc.gov/niosh/nmam/).
- 14 | Fairhurst SMC The toxicity of chromium and inorganic chromium compounds. 1989, Health and Safety Executive.
- 15 | Cross HJ.et al. Criteria document for hexavalent chromium. Institute of Occupational Health, UK, 1997, International Chromium Development Association, Paris.
- 16 | Chrome et composés. In Biotox. In. Base de données Biotox. INRS, mise à jour juin 2016 (http://www.inrs.fr/publications/bdd/biotox.html).
- 17 | Bagchi D et al. Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium. Toxicology. 2002, 180 (1): 5-22.
- 18 | Kim HY, Lee SB and Jang BS Subchronic inhalation toxicity of soluble hexavalent chromium trioxide in rats. Arch Toxicol. 2004, 78 (7): 363-8.
- 19 | Peterson-Roth E et al. Mismatch repair proteins are activators of toxic responses to chromium-DNA damage. Mol Cell Biol. 2005, 25 (9): 3596-607.
- 20 | Hong L et al. Effect of Cr(VI) Exposure on Sperm Quality: Human and Animal Studies. Ann. Hyg. Oct. 2001, 45: 505 511.
- 21 | Chromium. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. Vol. 49. Lyon: IARC; 1990 (https://www.iarc.fr/).
- 22 | Principes généraux de ventilation. Guide pratique de ventilation ED 695. INRS, 2015 (http://www.inrs.fr).
- 23 | Signalisation de santé et de sécurité au travail Réglementation. Brochure ED 6293. INRS, juillet 2017 (http://www.inrs.fr).
- 24 | Cuves et réservoirs. Interventions à l'extérieur ou à l'intérieur des équipements fixes utilisés pour contenir ou véhiculer des produits gazeux, liquides ou solides. Recommandation CNAM R 435. Assurance Maladie, 2008 (http://www.ameli.fr/employeurs/prevention/recommandations-textes-de-bonnes-pratiques.php).
- 25 | Vêtements de travail et équipements de protection individuelle Propriétés antistatiques et critère d'acceptabilité en zone ATEX. Note documentaire ND 2358. INRS, juin 2012 (http://www.inrs.fr).
- 26 | EPI et vêtements de travail : mieux comprendre leurs caractéristiques antistatiques pour prévenir les risques d'explosion. Notes techniques NT33. INRS, décembre 2015 (http://www.inrs.fr).
- 27 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°1 : Décontamination sous la douche. Dépliant ED 6165. INRS, décembre 2013 (http://www.inrs.fr).
- 28 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°3 : Sans décontamination de la tenue. Dépliant ED 6167. INRS, décembre 2013 (http://www.inrs.fr).
- 29 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants à usage unique. Dépliant ED 6168. INRS, décembre 2013 (http://www.inrs.fr).
- 30 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants réutilisables. Dépliant ED 6169. INRS, décembre 2013 (http://www.inrs.fr).
- 31 | Les appareils de protection respiratoire Choix et utilisation. Brochure ED 6106. INRS, juillet 2017 (http://www.inrs.fr).
- 32 | Des gants contre le risque chimique. Fiche pratique de sécurité ED 112. INRS, janvier 2003 (http://www.inrs.fr).

www.inrs.fr/fichetox Trioxyde de chrome - Edition : Mai 2019 Page 9 / 10



- 33 | Forsberg K, Den Borre AV, Henry III N, Zeigler JP Quick selection guide to chemical protective clothing. 6 th ed. Hoboken: John Wiley & Sons; 260 p.
- 34 | Quels vêtements de protection contre les risques chimiques. Fiche pratique de sécurité ED 127. INRS, mars 2015 (http://www.inrs.fr).
- 35 | Les équipements de protection individuelle des yeux et du visage Choix et utilisation. Brochure ED 798. INRS, décembre 2009 (http://www.inrs.fr).
- 36 | Les absorbants industriels. Aide-mémoire technique ED 6032. INRS, juin 2008 (http://www.inrs.fr).

Historique des révisions

Seuls les éléments cités ci-dessous ont fait l'objet d'une mise à jour ; les autres données de la fiche toxicologique n'ont pas été réévaluées.

1 re édition	2007
2 e édition (mise à jour partielle) Etiquette Réglementation (§ « Classification et étiquetage »)	2009
 3e édition (mise à jour partielle) Valeurs limites d'exposition professionnelle Toxicocinétique-Métabolisme (surveillance biologique de l'exposition) Recommandations "Au point de vue médicales" 	2016
 4 e édition (mise à jour partielle) Toxicocinétique-Métabolisme (surveillance biologique de l'exposition) Réglementation Recommandations "Au point de vue médicales" 	Juin 2017
5 e édition (mise à jour partielle) Utilisations Valeurs limites d'exposition professionnelle Incendie - Explosion Réglementation Recommandations "Au point de vue technique" Bibliographie	Mai 2019