

## Chrome(VI) et la protection anticorrosion des objets en pleine air

Vue d'ensemble – *Méthode de l'EMPA* – Implications pour la pratique

### Vue d'ensemble

Objets en acier en pleine air tels que ponts en acier, pylônes électriques, conduites forcées et grandes citernes. La protection anticorrosion se base sur l'application de revêtements métalliques ou non métalliques. Les revêtements appliqués avant 1985 contiennent généralement des substances problématiques pour l'environnement comme les métaux lourds (plomb, zinc, cadmium, chrome), les polychlorobiphényles (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les revêtements à base de bitume ou de goudron et les caoutchoucs chlorés. La composition des revêtements est le plus souvent obtenue à l'aide d'une analyse. Pour l'assainissement de la protection anticorrosion les couches du revêtement sont partiellement ou totalement enlevées, provoquant des quantités considérables de substances problématiques qui polluent l'environnement en l'absence de mesures appropriées.

Pour la protection anticorrosion un degré d'oxydation des métaux zinc, cadmium et plomb ont été utilisé seulement, mais deux degrés d'oxydation du chrome, soit le chrome(III) et le chrome(VI), aussi désigné chrome trivalent et chrome hexavalent. Les revêtements de chrome trivalent (oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sont de couleur verts, alors que ceux avec le chrome hexavalent (chromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ , tels que chromate de plomb et chromate de zinc) sont jaune. Le chrome hexavalent est très soluble dans l'eau, très toxique, mutagène et peut-être aussi cancérigènes. Il provoque des irritations des yeux, de la peau et des muqueuses et peut causer des dommages permanents aux yeux et le cancer du poumon. Le chrome trivalent est peu soluble et non toxique.

Concernant le chrome il faut donc distinguer entre les deux formes d'oxydation. Pour extraire le chrome du revêtement, le problème est que les revêtements ne peuvent guère être solubilisés et qu'en outre il ne faut pas changer l'état d'oxydation. Le chrome hexavalent puissant agent oxydant est réactif et se réduit ainsi il ne peut plus être quantifié comme le chrome hexavalent.

En Suisse la quantité totale de chrome(VI) utilisée pour les objets à l'extérieur se monte à 5.000 jusqu'à 10.000 kg (Rapport, 1994). Chaque année, la désagrégation restitue environ 100 kg et l'assainissement environ 300 kg de chrome (VI).

Avec les moyens financiers de l'office de protection de l'environnement du canton de Glaris et de l'office fédéral de l'environnement, les chercheurs de l'EMPA ont développé une méthode analytique pour la quantification des deux espèces de chrome et validé selon la norme ISO 17025. Sur la base de l'article Figi et al. (2008) la méthode et le développement est résumée dans ce qui suit.

### Méthode de l'EMPA

**Matériel de référence pour chrome(VI):** Au moyen d'un pigment de chrome(VI)(60% tetraoxichromate de zinc en xylène, 17 à 19 % en masse de chromate) une peinture était préparée contenant 0,6% en masse de chrome(VI) (0,9% après séchage). Elle était appliquée sur des plaques d'acier de l'échantillon.

**Matériel de référence sans chrome(VI):** Icosit 6630, Sika, 0,4 % en masse de chrome total

**Matériel de référence réel:** le revêtement du toit d'une citerne nécessitant l'assainissement. Les échantillons de revêtement ont été grattées avec une spatule en acier de la surface métallique, finement broyé dans un mortier en agate et tamisé (mailles de 0,5 mm).

**La digestion et l'analyse du chrome (VI):** Remuer l'échantillon (0,5 g) dans une solution de carbonate de sodium et hydroxyde de sodium pendant 60 minutes à 90 - 95 °C. Ajouter du sulfate d'aluminium pour précipiter le chrome(III) parce qu'il dérange l'analyse du chrome(VI). La teneur de chrome(VI) est déterminée par photométrie en utilisant du diphénylcarbazine.

**La digestion et l'analyse du chrome total:** Décomposer en milieu oxydant dans l'acide nitrique concentré avec une pression jusqu'à 40 bar. Déterminer le chrome total et en cas de besoin des autres métaux lourds par spectrométrie à plasma (ICP-OES).

**Calcul:** Parce que seulement le chrome trivalent et hexavalent étaient utilisés pour la protection anticorrosion le contenu en chrome(III) est équivalent à la différence entre le teneur en chrome total et en chrome(VI).

**Résultats:** Cinq déterminations indépendantes du teneur en chrome(VI) utilisant les échantillons de référence ont donné des valeurs (Cr(VI) g/100 g (%)) de 0,80, 0,73, 0,97, 0,77, 0,88, avec une moyenne de 0,83 et un écart type de 0,10. Les valeurs mesurées des échantillons de référence correspondent à la teneur réelle, le taux de récupération est de 86 à 99%. Cinq déterminations indépendantes du teneur en chrome(VI) utilisant les échantillons réels on donné des valeurs de 1,67, 1,56, 1,64, 1,76, 1,76 avec une moyenne de 1,68 et un écart type de 0,09

### Implications pour la pratique

Le contenu de chrome(VI) et de chrome(III) dans les revêtements anticorrosion peut être déterminé. Dorénavant en cas d'assainissement de la protection anticorrosion en pleine air, la teneur en chrome total doit être déterminée. Selon *Annonce de travaux de protection anticorrosion d'objets en pleine air*, si cette valeur dépasse 100 ppm, la teneur en chrome(VI) doit être déterminée avec la méthode de l'EMPA résumée ici. Si cette valeur dépasse aussi 100 ppm, les mesures de protection seront mises en œuvre comme pour les PCB, autrement comme pour le zinc. La détermination de la teneur en chrome(VI) peut être omise si des informations supplémentaires excluent l'existence du chrome(VI) ou les mesures sont mises en œuvre comme si la teneur du chrome totale correspond au chrome(VI).

### Références

- Figli R, Nagel O, Tuchschnid M. 2008. Neue Methode zur quantitativen Bestimmung von toxischem Chrom(VI) in Korrosionsschutzbeschichtungen freistehender Stahlobjekte. Wasser Energie Luft, 100: 2, CH-5401 Baden
- Bericht. 1994. Sanierung korrosionsgeschützter Stahlobjekte im Freien – Umweltbelastungen und Minderungsmaßnahmen. KIGA, Zürich, AfU GR, AfU GL
- Annonce de travaux de protection anticorrosion d'objets en plein air. Déclaration des émissions selon l'art. 12 de l'Ordonnance sur la protection de l'air