

2

Rappels sur la nature physico-chimique des fibres d'amiante, leurs principales utilisations et leur comportement aéroulque

1. Minéralogie

1.1. Nature, origine

Le terme « amiante » recouvre une variété de silicates hydratés formés naturellement au cours du métamorphisme des roches et qu'une opération mécanique appropriée transforme en fibres minérales utilisables industriellement. On distingue fondamentalement deux variétés d'amiante : la serpentine et les amphiboles. Le minéral à structure cristalline de la roche serpentine est communément nommé chrysotile. Les amphiboles comprennent cinq espèces distinctes : anthophyllites, amosite, crocidolite, actinolite et trémolite chacune différant de l'autre par sa composition chimique comme le montre le tableau 1.

Tableau 1 : Les différentes variétés et espèces d'amiante (D'après Kirk - Othmer / Encyclopedia of Chemical Technology (Vol 3) 3^{ème} édition).

Espèces	N° de registre CAS	Variété	Composition chimique
chrysotile *	[12007-29-5]	serpentine	3MgO.2SiO ₂ .2H ₂ O
anthophyllite	[17068-78-9]	amphibole	7MgO.8SiO ₂ .H ₂ O
amosite *	[12172-73-5]	amphibole	11FeO.3MgO.16SiO ₂ .2H ₂ O
actinolite	[13768-00-8]	amphibole	2CaO.4MgO.FeO.8SiO ₂ .H ₂ O
trémolite	[14567-73-8]	amphibole	2CaO.5MgO.8SiO ₂ .H ₂ O
crocidolite *	[12001-28-4]	amphibole	Na ₂ O.Fe ₂ O ₃ .3FeO.8SiO ₂ .H ₂ O

*Espèces d'amiante d'importance commerciale

Les fibres d'amiante sont des minéraux aux propriétés physiques et chimiques exceptionnelles : ils ne brûlent pas, résistent remarquablement aux diverses agressions chimiques selon les espèces et présentent une résistance mécanique élevée à la traction. Ces propriétés ont favorisé le développement de l'utilisation des fibres d'amiantes sous de multiples formes, pour la fabrication de nombreux produits industriels de grande consommation ou dans la construction des bâtiments.

On utilise l'amiante depuis l'antiquité, certaines applications de ces fibres sous forme de textiles funéraires et de mèches pour l'éclairage sont aujourd'hui mentionnées dans les écrits sur l'amiante. Le développement industriel a été entrepris au XVIII^{ème} siècle par la Russie avec l'exploitation des gisements de l'Oural, l'Italie ayant entrepris au milieu du XIX^{ème} siècle l'exploitation et la transformation du chrysotile et de la trémolite. A la même époque, les gisements québécois de Thetford étaient découverts. De nos jours, les principales exploitations minières de chrysotile se situent en Russie et au Canada. La transformation industrielle des amphiboles est plus récente et localisée principalement en Afrique du Sud (crocidolite ou amiante bleu) et plus particulièrement dans le Transvaal qui possède les seuls gisements d'amosite.

1.2. Structure cristalline

La structure cristalline, qui détermine la forme et la taille des fibres, est un élément de différenciation important entre le chrysotile et les amphiboles.

La structure cristalline du chrysotile se présente en couches ou feuilles superposées. Elle repose sur une couche non limitée de silice $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ dans laquelle tous les tétraèdres de silice pointent dans la même direction. Sur une des faces de cette couche et reliant les tétraèdres de silice, se trouve une couche de brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans laquelle deux groupements hydroxyde sur trois sont remplacés par des atomes d'oxygène aux pointes des tétraèdres. Les anomalies de superposition ainsi que les contraintes internes entre les couches incurvent les couches jusqu'à former des cylindres appelés fibrilles. Ces fibrilles individuelles de chrysotile possèdent un diamètre compris entre 0,02 et 0,03 μm . La microscopie électronique montre que la plupart des fibres de chrysotile présentent une forme cylindrique creuse (voir figure 1). Les rapports longueur sur diamètre des fibres peuvent atteindre l'ordre de 100 :1. Ils sont discutés notamment au chapitre « Métrologie » (chapitre 3).

Les amphiboles comportent deux chaînes ou rubans basés sur des unités de Si_4O_{11} séparés par une bande de sept cations formant l'unité de base. Deux groupes hydroxyde sont rattachés au cation central et sont entièrement contenus dans la structure qui est composée d'un empilement de rubans. La liaison entre rubans est chimiquement faible et les cristaux montrent facilement un clivage parallèle aux rubans. Des substitutions isomorphes mineures peuvent également apparaître avec Al^{3+} , Ti^{4+} , K^+ et Li^+ . Contrairement au chrysotile, les amphiboles ne présentent pas une fibrille unique comme unité structurale. Toutes les fibres d'amphibole sont droites et ne présentent pas la courbure typique du chrysotile. En ce qui concerne la taille, les diamètres des amphiboles sont de l'ordre de dix fois plus grands que celui du chrysotile avec des variations importantes d'une variété à l'autre et dans la même variété d'un gisement à l'autre (crocidolite 0,06 μm à 1,2 μm , amosite 0,15 μm à 1,5 μm et anthophyllites de 0,25 à 2,5 μm).

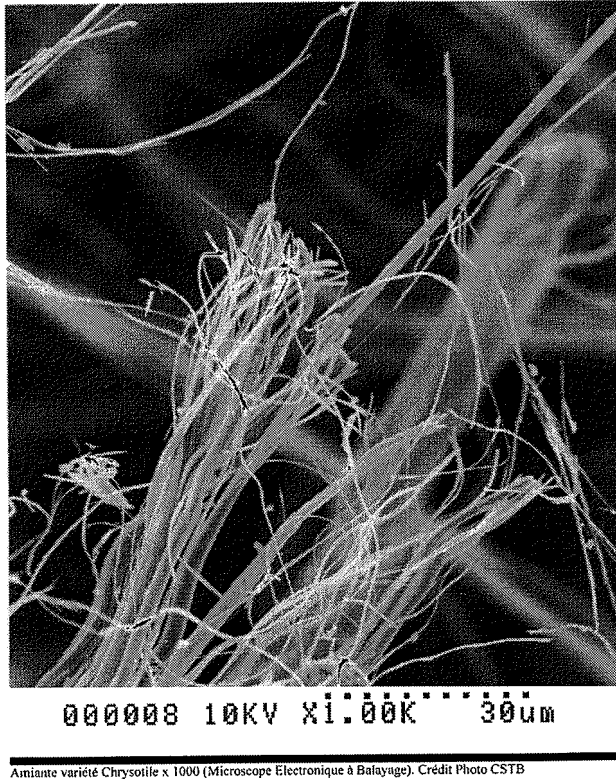
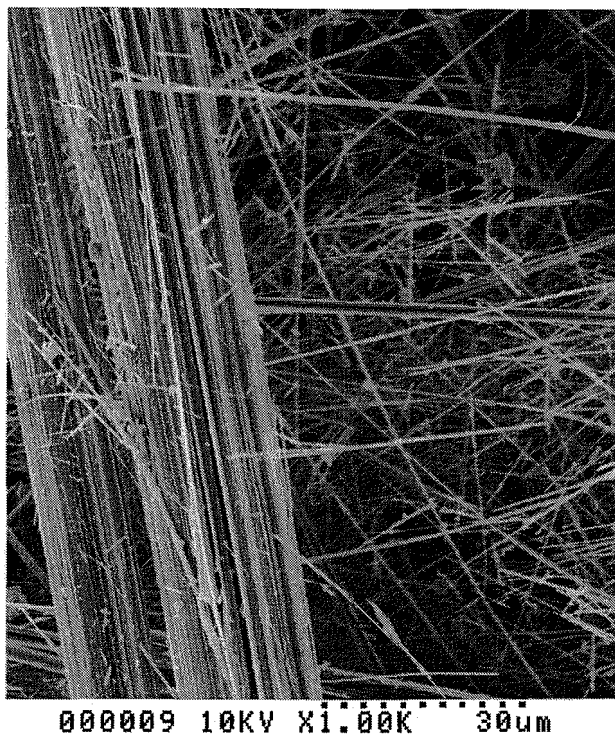


Figure 1 : Fibres de chrysotile vues en microscopie électronique à balayage (grossissement x 1000) Crédit photo CSTB

2. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés de surface des fibres d'amiante ont été étudiées en particulier par rapport au rôle qu'elles jouent dans les dispersions aqueuses, pour la filtration et plus généralement dans les différentes techniques industrielles utilisées pour la fabrication des produits contenant ces fibres. Les fibres de chrysotile ont une charge de surface positive et de ce fait présentent un taux de sédimentation relativement faible. Ceci a notamment conduit les industriels à mélanger le chrysotile avec jusqu'à 40 % d'amphiboles qui possèdent une charge de surface négative, pour la fabrication de l'amiante ciment. Des agents tensioactifs sont désormais utilisés dans le « process industriel » du chrysotile afin de remplacer les amphiboles, depuis l'interdiction de ces dernières.

La composition chimique du chrysotile varie quelque peu suivant les gisements à partir de la composition idéale de $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ avec 37-44 %



Amiante crocidiolite x 1000 (Microscope électronique à balayage) Crédit photo CSTB

Figure 2 : Fibres d'amphiboles vues en microscopie électronique à balayage. (grossissement x 1000) Crédit photo CSTB

de SiO_2 , 39-44 % de MgO et 12-15 % d' H_2O . Le minéral est souvent accompagné d'impuretés liées à des substitutions ou à des inclusions macroscopiques, ces dernières pouvant représenter 20 % en masse, parfois plus. Le fer et l'aluminium sont les impuretés les plus courantes ; les autres sont le calcium, le chrome, le nickel, le manganèse, le sodium et le potassium.

Les compositions chimiques des amphiboles sont plus complexes et plus variables que celle du chrysotile. Les cations dominants sont Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , et Ca^{2+} (tableau 2).

D'autres impuretés, en particulier de nature organique, peuvent apparaître, aussi bien pour le chrysotile que les amphiboles, au cours du transport ou de la transformation industrielle des fibres.

Toutes les formes d'amiante résistent aux bases fortes, ce qui a facilité leur emploi en association avec le ciment, mais on sait depuis l'origine que le chrysotile est particulièrement sensible aux acides, même faibles, qui réagissent avec les groupements hydroxyles. Les atomes de magnésium sont alors libérés laissant ainsi un résidu de silice.

Tableau 2 : Compositions chimiques typiques des amphiboles (d'après Kirk-Othmer op. cit.).

	Crocidolite %	Amosite %	Anthophyllite %	Actinolite %	Trémolite %
SiO ₂	49-53	49-53	56-58	51-52	55-60
MgO	0-3	1-7	28-34	15-20	21-26
FeO	13-20	34-44	3-12	5-15	0-4
Fe ₂ O ₃	17-20			0-3	0-0.5
Al ₂ O ₃	0-0.2		0.5-1.5	1.5-3	0-2.5
CaO	0.3-2.7			10-12	11-13
K ₂ O	0-0.4	0-0.4		0-0.5	0-0.6
Na ₂ O	4-8.5	trace		0.5-1.5	0-1.5
H ₂ O	2.5-4.5	2.5-4.5	1-6	1.5-2.5	0.5-2.5

Les amphiboles présentent en outre une résistance variable aux acides, la crocidolite étant plus résistante que l'amosite et la décomposition s'effectuant par lixiviation des cations qui abandonnent le squelette de silice. Les surfaces spécifiques des amphiboles sont beaucoup plus faibles que celles du chrysotile. La détermination par adsorption gazeuse donne par exemple une surface spécifique de 3-15 m²/g pour des fibres de crocidolite à comparer à 30-50 m²/g pour le chrysotile.

En dépit de leur grande résistance thermique, les différentes formes d'amiante commencent toutes à se décomposer au dessous de 1000 °C. Leur décomposition thermique est progressive et les cinétiques sont propres à chaque espèce. Le chrysotile est complètement déshydroxylé à 800 °C avec formation d'un produit amorphe et de nature complexe. Les principaux produits de décomposition thermique des amphiboles sont le Na-Fe Pyroxène, la magnétite et la silice en phase vitreuse si la transformation s'effectue en l'absence d'oxygène.

En ce qui concerne les propriétés de résistance mécanique, la résistance à la traction varie notablement suivant les espèces d'amphiboles, le chrysotile se trouvant à un niveau intermédiaire. Le classement suivant est admis : crocidolite > chrysotile > amosite > anthophyllite > trémolite > actinolite.

3. Principales utilisations de l'amiante

3.1 Production de l'amiante

A la fin des années 1970, 80 % du chrysotile mondial était produit par le Canada -surtout le Québec- et la Russie, alors que l'essentiel de la crocidolite et de l'amosite provenait de l'Afrique du Sud. D'une manière générale, l'essentiel du tonnage mondial produit se retrouve sous la forme d'amiante-ciment, sauf aux Etats-Unis qui laisse apparaître, toujours à la fin des années 1970, une répartition de l'utilisation assez différente (tableau 3).

Tableau 3 : Répartition de l'utilisation de l'amiante par type de production aux Etats Unis et dans le monde (d'après Kirk-Othmer op. cit.).

Produit	Consommation (USA) %	Consommation mondiale %
amiante-ciment	23-30	65-70
amiante -cartons/papiers	26-38	7-8
dalles de sol	13-21	4-7
matériaux de friction	6-8	2-3
produits de couverture	4-7	2-3
textiles	1-2	1-4
plastiques	1-2	trace-1
divers	12-20	13-15

L'examen de l'évolution de la production mondiale d'amiante de 1987 à 1990 montre un relatif maintien des quantités produites pour la plupart des pays producteurs sauf pour les USA et l'Italie ; la France n'apparaît jamais comme pays producteur d'amiante (tableau 4).

3.2 Produits industriels

3.2.1 Secteur de la construction

Amiante-ciment

Composé d'un mélange homogène de ciment et de fibres (environ 10 % de fibres et 90 % de ciment) ce matériau, susceptible de prendre de nombreuses formes et aspects est le matériau le plus utilisé en France dans le second œuvre depuis la fin des années 1960. C'est l'un des matériaux de couverture les plus répandus dans le monde ; on a pu dénombrer plus de 400 usines, dont une partie ont été réalisées sur la base de technologies mises au point par la France. Le tableau 5 fait apparaître pour l'année 1984 la répartition sur le marché français des différents produits en amiante-ciment, pour une production qui s'élevait alors à 600 000 tonnes par an. En 1991, la production des 8 usines françaises était de 540 000 tonnes.

Autres produits industriels

D'autres produits manufacturés contenant de l'amiante ont été utilisés dans la construction. Il s'agit principalement de :

- dalles de revêtement de sol dans lesquelles les fibres sont liées dans une matrice synthétique, utilisées depuis la guerre jusqu'à la fin des années 1980 ;
- revêtements en vinyle expansé en relief (VER) sur carton d'amiante utilisés dans les années 1970 ;
- produits isolants ou ignifuges pour le calorifugeage des chaudières, tuyaux et autres installations thermiques (toiles ou tissus, bourrelets, plaques coquilles en carton d'amiante)

Tableau 4 : Production mondiale d'amiante* (d'après World production of asbestos : Industrial minerals 1992).

	1987	1990
Canada	664 546	682 200
Brésil	212 807	210 000
Zimbabwe	193 295	190 000
Chine	144 673	160 000
Afrique du Sud	135 074	147 500
Italie	118 352	20 000
Grèce	60 134	72 500
USA	50 600	17427**
Inde	29 110	37 000
Swaziland	25 925	35 000
Chypre	18 070	-
Yougoslavie	10 964	7 000
Colombie	6 600	8 000
Iran	3 300	3 500
Japon	3 143	3 500
Corée	2 518	2 300
Turquie	806	-
Bulgarie	400	400
Argentine	332	300
Egypte	209	300

* à l'exception de la Russie (ex URSS)

** chiffre pour l'année 1989

Tableau 5 : Répartition des matériaux amiante-ciment (fibres-ciment) en France en 1984. (Charlot-Valdieu et al., 1992).

Répartition des matériaux fibre-ciment sur le marché français	quantité
Couvertures et bardages rapportés de logements individuels et collectifs	12 millions de m ²
Couvertures et bardages de bâtiments industriels, agricoles et du tertiaire	20 millions de m ²
Canalisations de tous diamètres	10 000 km
Divers	40 000 tonnes

- produits d'étanchéité (joints amiante élastomères, garnitures spéciales,...) ;

- carreaux de feutre (à base de latex), feutres bituminés (amiante et autres fibres en mélange), et cartons utilisés en remplissage de plafonds, cloisons et

- certains enduits ou colles pour revêtements céramiques, dans des textiles pour joints d'étanchéité, et des produits isolants divers.

Flocages d'amiante

En dehors des produits industriels utilisés dans la construction des bâtiments, l'amiante a été utilisée sous la forme de flocages destinés à accroître la résistance au feu des structures ou améliorer l'isolation phonique ou acoustique.

La technique de flocage conduit à la réalisation in situ d'un revêtement par projection et collage, sur un support donné, d'un enchevêtrement de fibres agglomérées par un liant (ciment, plâtre,...).

On peut distinguer deux types de flocages plus fréquemment employés : l'un en couche épaisse (> 2 cm environ) veloutée ou duveteuse, de basse densité et souvent friable, l'autre en couche mince (< 1,5 cm environ) de type dur de plus haute densité et moins friable. Le premier type de flocage s'obtenait généralement par voie sèche, l'amiante représentant de 50 à 90 % en masse, le second par voie humide avec de 5 à 30 % d'amiante. Les applications de ces flocages ont été multiples :

- protection incendie d'ossatures métalliques (poteaux et poutres) ;
- protection incendie complémentaire sous planchers béton ;
- absorption acoustique en plafond et en mur (dans les amphithéâtres ou dans les ateliers bruyants par exemple) ;
- correction thermique (quelquefois associée avec protection incendie) en sous face de plancher sur sous-sol par exemple.

Du fait de leur mode de mise en œuvre, dépendant étroitement des conditions d'application et des techniques utilisées, les caractéristiques de durabilité qui en résultent sont fort diverses et rendent aujourd'hui difficile l'évaluation a priori de leur état de dégradation.

3.2.2 Autres secteurs

En dehors du bâtiment, un large éventail de secteurs d'activités a recouru à l'amiante, pour des usages vraisemblablement moins massifs, mais tout aussi variés. Dans l'ordre d'importance décroissante d'utilisation en masse de l'amiante, il y a les cartons et papiers, dont certains se retrouvent dans les bâtiments, les textiles, puis les joints et garnitures de friction, et enfin les produits divers (voir tableau 3)

Une idée assez précise de la variété d'utilisation de l'amiante dans les produits industriels en dehors de ces grandes familles, est donnée par les listes d'interdiction découlant des mises à jour successives de la Directive européenne sur les substances dangereuses (si on admet que ces interdictions visaient des produits effectivement fabriqués). On trouve en particulier, dans le dernier décret de transposition de ce texte dans la réglementation française, les produits suivants (hors secteur bâtiment et construction navale) pour lesquels

l'utilisation d'amiante sous forme de chrysotile a été spécifiquement interdite, en plus de l'interdiction générale d'utilisation des amphiboles :

- .../...
- les jouets ;
 - les produits finis sous forme de poudre vendus au détail au public ;
 - les articles pour fumeurs, tels que pipes à tabac, porte-cigarettes et porte-cigares ;
 - les tamis catalytiques et dispositifs d'isolation des appareils de chauffage utilisant du gaz liquéfié ;
 - les filtres pour liquides ;
 - les produits de revêtement routier dont la teneur en fibres est supérieure à 2 % ;
 - les filtres à air et les filtres pour le transport, la distribution et l'utilisation du gaz naturel ou du gaz de ville ;
 - les textiles finis sous la forme pour laquelle ils sont destinés à être fournis à l'utilisateur final, sauf s'ils ont subi un traitement empêchant la libération des fibres ;
 - les filtres à usages médicaux (à compter du 1er janvier 1995)
 - les diaphragmes des cellules d'électrolyse (à compter du 1er janvier 1999)
- .../...

Manquent notamment à cette liste, les articles à usage domestique dont les autorités ont annoncé l'interdiction prochaine, comme par exemple les tables et housses à repasser, les grille-pain, les panneaux isolants pour le bricolage et les appareils de chauffage mobile.

4. Comportement aéraulique des fibres d'amiante

La plupart des considérations relatives au comportement aéraulique des fibres ont été établies en vue de caractériser leur pénétration dans les voies respiratoires. La modélisation du devenir des fibres dans l'air, prenant en compte l'activité des sources émettrices et les caractéristiques aérauliques de l'environnement (extérieur ou intérieur) est considérablement moins présente dans la littérature scientifique.

La loi de base utilisée pour décrire le phénomène de décantation particulière dans un fluide donné est la loi de Stokes qui met en relation le diamètre aéraulique équivalent de la particule, sa vitesse et la viscosité du milieu avec la « force de décantation ». On notera que la description des mécanismes de déposition des fibres dans les voies respiratoires s'améliore en considérant également les paramètres de formes des fibres (diamètre et longueur) ainsi que les lois de la diffusion.

La concentration des fibres dans un environnement donné peut-être modélisée sur la base des variables suivantes :

- débit de la source,
- taux de renouvellement de l'air,
- vitesse de l'air et turbulence,
- distance par rapport à la source,
- caractéristiques aérauliques intrinsèques des fibres ou des agglomérats de fibres.

Pour ce dernier point, des paramètres physiques de l'environnement tels que la teneur en eau de l'air et la température peuvent avoir une influence sur l'agglomération des fibres entre elles et modifier ainsi sensiblement les caractéristiques de la déposition.

Les dimensions très faibles des fibres d'amiante (diamètre aéraulique généralement inférieur à $0,3 \mu\text{m}$) leur confèrent des vitesses de décantation très basses. Des transports de fibres sur des distances importantes ont ainsi été documentés (OMS, 1986).

A l'intérieur des bâtiments on pourrait schématiser deux situations extrêmes :

- celle correspondant à une source d'amiante diffuse et continue de faible amplitude, liée par exemple à un matériau en cours de dégradation (flocage). Une telle source ne peut généralement pas être considérée comme véritablement stationnaire, le débit de fibres libérées dépendant de diverses conditions liées à l'activité autour de la source (chocs, courants d'air, vibrations,...). Ceci trouve confirmation en ce que les mesures effectuées sur le terrain ne mettent pas en évidence de relation claire entre l'état de dégradation du matériau et le niveau d'empoussièrement.
- celle d'une source ponctuelle, intermittente et de forte amplitude rendue active par une intervention humaine directe (par exemple travaux sur le matériau contenant de l'amiante).

Dans le premier cas (source diffuse), les concentrations résultantes sont faibles et la métrologie utilisée doit intégrer plusieurs dizaines d'heures de prélèvement dans l'air et ne livre pas de données facilement utilisables en modélisation, compte tenu de la discordance avec le pas de temps de la variation des conditions aérauliques (quelques minutes).

Dans le second cas (source ponctuelle), les concentrations attendues au voisinage de la source rendent a priori possible l'utilisation d'une métrologie continue dans la partie la plus élevée de la gamme (métrologie optique non spécifique -cf chapitre 3). On pourrait donc, dans cette hypothèse, envisager de coupler des mesures aérauliques avec des mesures de concentration en vue de la validation de modèles théoriques vis à vis en particulier des dispositions de délimitation de la zone de travail définie dans le décret 97-98 (section 3).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

KIRK-OTHMER. « Encyclopedia of Chemical Technology Vol 3, 3ème édition. John Wiley and Sons, New York, 1978.

HODGSON AA. « Fibrous silicates » The Royal Institute of Chemistry, London, Lecture, Series n°4, 1965

CHARLOT-VALDIEU C, COPE R. Les mortiers renforcés de fibres d'amiante. Rapport OTEB, CSTB. 1992.

OMS (World Health Organisation) : Environmental Health criteria n° 53 : *Asbestos and other natural mineral fibres*. Genève, 1986.