
1

Généralités Propriétés physicochimiques

Introduction	3
Techniques de fabrication	5
Importance des liants	6
Choix des caractéristiques principales des échantillons	6
Études sur la solubilité des fibres de verre	8
Mécanismes, méthodes d'étude	8
Mécanismes de dissolution	8
Mesures de la solubilité des fibres de verre	10
Détermination des solubilités : expression des résultats	13
Relation entre composition et durabilité des verres	15
Prédicteurs de la durabilité des verres	16
L'indice de carcinogénicité Ki	17
Autres « prédicteurs de solubilité des verres »	18
Réactivité physicochimique des fibres minérales artificielles	19
Propriétés chimiques de surface	19
Propriétés d'adsorption	21
Réactions de surface	21
Réactivité chimique	23
Activité oxydante en milieu acellulaire	23
Milieux modèles aqueux simplifiés	23
Milieux biologiques simulés	25
Rôle du fer	26
Fer apporté par la fibre dans le milieu biologique	26
Fer présent dans le milieu biologique	27

Conclusion	30
Références	31
Annexe	35

Introduction

Le développement de matériaux de substitution est un objectif qui ne peut être correctement poursuivi qu'en prenant en compte plusieurs critères. Parmi ceux-ci on peut citer : avantages, performances, coûts, mais aussi et surtout, risque pour la santé. Des produits de substitution à l'amiante existaient déjà pour certaines applications alors même que les préoccupations de santé n'étaient pas encore le motif majeur de leur émergence. Depuis qu'il est devenu indispensable de restreindre drastiquement l'utilisation des amiantes, de nombreux autres produits sont apparus, tenant compte des propriétés multiples des amiantes :

- résistance aux hautes températures ($> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- non-combustibilité,
- bon pouvoir isolant thermique, électrique et phonique,
- bonne résistance aux agents chimiques acides et alcalins,
- imputrescibilité,
- résistance aux micro-organismes,
- aptitude textile.

Parmi ces produits de substitution, quelques uns sont de nature non fibreuse (talc, mica, vermiculite, par exemple), mais dans ce rapport nous nous limiterons aux connaissances actuelles sur les matériaux de type fibreux les plus fréquemment utilisés comme substituts de l'amiante.

Les fibres-substituts que l'on peut utiliser sont des fibres d'origine naturelle ou artificielle et de nature minérale ou organique, les principales étant présentées dans les tableaux 1-1 et 1-2.

Compte tenu de la multiplicité des fibres-substituts, nous nous limiterons dans ce rapport :

- aux fibres minérales artificielles (FMA), qui englobent les laines de verre, les laines de laitier et laines de roche, les fibres de verre à filament continu, les fibres spéciales ou microfibres et les fibres céramiques réfractaires ;
- parmi les fibres naturelles, à la wollastonite ;
- parmi les fibres organiques synthétiques, aux fibres aramide ;
- parmi les fibres organiques naturelles, à la cellulose.

Nous ne traiterons pas des fibres de polyvinylalcool, des fibres de carbone ni des fibres d'acier.

Il convient de noter que ces matériaux restent des formes manufacturées et que l'origine naturelle d'un substitut n'empêche pas la présence dans la structure du produit commercialisé de composés chimiques servant à optimiser son utilisation. On trouvera, en particulier, la présence d'agents liants et

Tableau 1-1 Produits naturels fibreux

Fibres naturelles minérales		Fibres naturelles organiques
Amiantes		Végétales
Serpentine :	chrysotile	Cellulose
Amphiboles :	amosite	Chanvre ou jute (écorce de chanvre)
	crocidolite	Sisal (agave)
	anthophyllite	Bagasse (canne à sucre)
	trémolite	Pulpe de bambou
Silicate de calcium		Animales
Wollastonite		Laine
Argiles fibreuses		
Attapulgite-Palygorskite		
Sépiolite		
Zéolite fibreuse		
Erionite		

Tableau 1-2 Fibres minérales artificielles

Fibres vitreuses	Laines	Oxydes	MMVF
Fibres vitreuses	Filament continu	Silicates	MMVF
Fibres cristallines	Monocristalline	Oxyde	Al ₂ O ₃
		Non oxyde	SiC
Fibres cristallines	Polycristalline	Oxyde (filament continu)	Al ₂ O ₃
		Non oxyde (laine)	Saffil
			Zircone

anti-poussières stabilisant les laines d'isolation, ou d'additifs limitant le caractère inflammable de la cellulose.

Chacun de ces substituts peut remplacer les amiantes pour une, voire plusieurs, de leurs applications industrielles (Tableau 1-3).

A la différence des fibres du chrysotile, forme d'amiante la plus fréquemment utilisée, qui peuvent se cliver longitudinalement et générer des fibres fines même à partir d'une matrice relativement épaisse, les fibres synthétiques généralement seront plus épaisses et auront tendance à se briser transversalement. Cependant, en cours d'utilisation, l'altération du matériel de base peut libérer dans l'atmosphère des fibres pouvant pénétrer dans l'appareil respiratoire et rend donc ce matériau potentiellement à risque.

Tableau 1-3 Exemple de produits de substitution à l'amiante pour différentes applications. D'après Hodgson (1993)

Qualité	Résistance à la chaleur	Matériel de renforcement	Résistance chimique
Bonne	(> 400 °C) Laines minérales Fibres réfractaires Fibres d'acier	Aramide Carbone Fibres de verre	PAN PVA,PP Fibres de carbone Fibres réfractaires
Moyenne	(200 à 400 °C) Aramide PVA PAN Carbone Fibres de verre	Cellulose PP PAN Fibres réfractaires Laines minérales	Aramide Fibres d'acier
Mauvaise	Cellulose PP	Minéraux	Cellulose

PVA : Polyvinylalcool. PP : Polypropylène. PAN : Polyacrylonitrile

Techniques de fabrication

En ce qui concerne les fibres minérales artificielles ou FMA, selon le type de fibre-substitut préparé pour un emploi déterminé, différentes méthodes de production sont utilisées. La synthèse sera réalisée à partir de constituants divers où l'on retrouve du sable, des silicates, des borates, des oxydes mis en fusion, puis l'élaboration du matériau se diversifiera selon quatre principales techniques de production (Tableau 1-4). Selon les utilisations, différentes transformations du matériau brut pourront être effectuées.

Pour les autres types de fibres, on trouve des méthodes diverses de préparation qui ont été résumées dans des fiches techniques jointes en annexe (voir p. 34).

Tableau 1-4 Fibres artificielles vitreuses. Production

Technique de production	Étirage	Rotatif centrifuge	Soufflage Étirage-Soufflage	Atténuation de flamme
Diamètre nominal (µm)	6-15	2-9	1,2-3	0,1-3
Matériau obtenu	Filament continu de verre	Laine d'isolation (verre, roche, laitier)	Fibres réfractaires céramiques autres	Fibres de verre à usages spéciaux Microfibres

Importance des liants

Au cours de l'élaboration des fibres-substituts, différents ajouts sont effectués pour améliorer les performances du matériau. Entre autres, des agents anti-poussières ou des agents liants limitant la détérioration dans le temps sont ajoutés. Ces agents liants peuvent présenter par eux-mêmes une toxicité déjà connue. Les produits les plus couramment utilisés sont répertoriés dans le tableau 1-5.

Tableau 1-5 Nature des différents liants et anti-poussières utilisés dans la préparation des fibres minérales artificielles

Résines	Autres
Formaldéhyde - urée	Triacétate de cellulose
Formaldéhyde - Phénol	Acétate de polyvinyle
Formaldéhyde - Mélamine	Gélatine
Formaldéhyde - aniline	Pigments de carbone
Formaldéhyde - Polyvinyle	Huiles
Polyamides	Bitumes
Polyuréthanes	Caoutchouc naturel vulcanisé
Résines époxy	
Polyéthylène téréphtalate (PETP)	
Silicone	
Fluoroplastiques (Téflon PTFE)	

En revanche, les échantillons fréquemment utilisés dans de nombreuses expérimentations (in vitro ou in vivo) sont des échantillons sans liants. Ils peuvent, soit avoir été préparés spécialement pour ces études, soit avoir été sélectionnés par extraction/séparation à partir du produit fini, en fonction de certains critères (diamètre, longueur,...) requis par le protocole expérimental. Il faut par ailleurs noter que, fréquemment, les publications ne précisent pas si l'échantillon contenait ou non des liants. L'absence de liant ou d'anti-poussière à la surface des fibres n'est pas forcément un risque de sous-estimer la réactivité du produit, car la surface de la fibre peut éventuellement réagir plus rapidement avec le matériel biologique (adsorption de molécules en surface, production de radicaux...). Mais en revanche, la présence de ceux-ci peut conduire à d'autres réactions dans ce même milieu.

Choix des caractéristiques principales des échantillons

Il n'est pas possible, et ce n'est pas l'objet de ce rapport, de décrire ici toutes les caractéristiques physicochimiques des fibres-substituts répertoriées à ce jour. Le choix s'est donc restreint aux caractéristiques dimensionnelles et à

certaines propriétés physicochimiques (analyse, solubilité, réactivité de surface) qui semblent actuellement, en l'état d'avancement des travaux scientifiques, être les facteurs principaux d'une éventuelle expression d'un caractère toxique. Il faut cependant souligner que la tendance à vouloir « calquer » sur ces fibres-substituts les connaissances accumulées sur les propriétés des amiantes présente le risque d'en venir à ignorer des mécanismes toxiques propres à celles-ci. Par exemple, si le critère de durabilité est probablement pertinent dans le cas des fibres minérales artificielles, nous n'avons aucune démonstration de son rôle dans les autres cas, actuellement. Il existe ainsi des exemples de produits très biopersistants qui, à ce jour, ne sont pas réputés toxiques tels que le titane ou le carbone, et d'autres, comme la cellulose, pour lesquels nous n'avons pas d'informations réellement fiables.

Dans ce chapitre les critères essentiellement traités seront :

- Forme (fibre) et taille (longueur et diamètre) qui régulent leur capacité à être inhalé.
- Structure et composition chimique qui interviennent sur :
 - les propriétés de rigidité/flexibilité, facteurs du cheminement et du dépôt dans les voies aériennes ;
 - leur hydrosolubilité ;
 - la fragmentation qui se réalise en général par cassure transversale et non par clivage longitudinal comme dans le cas des amiantes. Ce point est important en termes d'épuration (qui va en partie influencer la biopersistance), de translocation et de détermination de la dose interne retenue ;
 - la réactivité de surface, liée aux constituants et au caractère cristallin, entre autres, qui va intervenir dans :
 - la capacité à adsorber d'autres contaminants (hydrocarbures polycycliques aromatiques,...) et à favoriser leur transport et dépôt dans les poumons,
 - l'interaction avec des molécules biologiques (protéines, ADN, lipides, carbohydrates),
 - la possibilité de générer des radicaux.

Pour simplifier la présentation, les principales propriétés physicochimiques des fibres-substituts traitées dans ce rapport sont reportées en annexe par type de fibres et, dans la suite de ce chapitre, seules les propriétés qui jouent, semble-t-il, un rôle particulièrement important seront développées.

Études sur la solubilité des fibres de verre

Mécanismes, méthodes d'étude

Mécanismes de dissolution

La corrosion des verres par des solutions aqueuses (Holland 1967) peut se dérouler selon différentes voies :

- Dissolution sélective (Touray 1980) conduisant à la formation d'une couche superficielle résiduelle, elle-même plus ou moins soluble, après lessivage des éléments les plus mobiles.
- Dissolution totale de verre continuellement exposé à la corrosion. Ce dernier mécanisme, bien établi en milieux neutres et acides pour les verres phosphatés (Bunker *et al.* 1984) ne paraît jouer, en dehors des pH très alcalins, qu'un rôle négligeable pour les verres silicatés utilisés en fibrage.
- Réaction avec la solution pouvant amener la nucléation et la croissance de phases solides pouvant être intégrées au microprofil d'altération superficielle (Touray & Baillif 1994).

La corrosion des verres est sous la dépendance de leur composition, exprimée en constituants « modificateurs » [sodium (Na), potassium (K), calcium (Ca) etc] et « formateurs » [silicium (Si), bore (B)...] du « réseau vitreux ». Certains éléments, comme l'aluminium (Al), peuvent jouer les deux rôles selon leur concentration. Schématiquement, le bore et les « modificateurs » sont dissous sélectivement tandis que la couche résiduelle silicatée concentre l'aluminium et, le cas échéant, d'autres éléments comme le fer (Fe) et le zirconium (Zr). Des exemples de composition chimique d'échantillons de fibres minérales artificielles fréquemment utilisés lors de protocoles expérimentaux (in vitro ou in vivo) sont reportés dans les tableaux 1-6 et 1-7.

En milieux acides, la dissolution d'un verre ternaire simple ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) peut être décrite par deux mécanismes successifs ayant chacun sa propre cinétique. Un échange ionique sélectif initialement rapide libère des ions Na^+ et Ca^{++} en laissant une couche résiduelle de silice hydratée qui est ensuite totalement dissoute. Le premier mécanisme (attaque du verre frais par des ions H^+) étant ralenti par le transport diffusionnel au travers de la couche superficielle alors que le second a une vitesse à peu près constante (Douglas & Izard 1949). Ce scénario, éventuellement compliqué par la précipitation de phases secondaires mettant en jeu une couche résiduelle silico-alumineuse ou de nature plus complexe, est transposable à la plupart des verres silicatés.

Tableau 1-6 Analyses de quelques laines de verre

Analyses (% pds)	MMVF 10 ^a	MMVF 11 ^a	MMVF 32	MMVF 33 ^a	A ^b	B ^b	C ^b	JM 100	JM 104 GW 475	753 b.s.**
SiO ₂	57,5	63,4	54,3	58,4	65	61,5	61,7	55,8	57,9	63,4
Al ₂ O ₃	5,1	3,88	13,9	5,95	1,9	0,31	0,97	5,3	5,8	3,5
Fe ₂ O ₃	0,07	0,25	0,2	0,05	0,11	0,11	0,11	0,1	0,1	2
MgO	4,13	2,82	2,43	0,18	2,55	2,99	2,94	0,5		3
CaO	7,5	7,45	19,52	1,77	7,4	15,6	7,15	2,7	3	6,1
Na ₂ O	14,95	15,45	0,79	9,6	16,1	15,51	16,06	17,9	10,1	14,6
K ₂ O	1,06	1,32	0,07	3,03	0,66	0,72	0,59	2,4	2,9	1,1
TiO ₂	0,01	0,06	0,66		0,02	0,02	0,02			
B ₂ O ₃	8,75	4,45	7,59	11,04	4,7	9,2	9,15		10,7	5,6
BaO			0,2	4,88				4,7		
ZrO ₂	0,03	0,03	0,04	0,02		0,04				
P ₂ O ₅					1,1		1,05			
MnO		0,01			0	0,01	0,01			
SO ₃	0,12	0,33			0,03		0,2			
ZnO				4,88				3,2		
KI*	26,2	23,7	2,6	13,72	27,6	37,35	34	12,9	15,1	23,4

* KI = Somme des oxydes (Na, K, Ca, Mg, Ba, B) - 2 × Al₂O₃.

^a : TIMA ; ^b : St Gobain.

**b.s. : borosilicate.

A pH proche de la neutralité (représentatif des milieux extracellulaires comme les sécrétions tapissant les voies aériennes), un scénario comparable est communément admis. Toutefois, l'idée d'un lessivage des alcalins, contrôlé par diffusion au travers d'une couche résiduelle peu perméable et peu soluble, n'est probablement pas générale. Des expériences menées sur la dissolution de fibres de verre banal (*glasswool*), montrent que les taux de lessivage ne sont pas contrôlés par la couche superficielle dont le taux de dissolution peut être élevé. A l'échelle macroscopique, tout se passe comme si la dissolution était congruente (Mattson 1994). Ce résultat n'est pas transposable aux fibres de laitier, pour lesquelles la couche superficielle est probablement stabilisée par la présence d'aluminium et dont la dissolution est alors conforme au schéma traditionnel (Douglas & Izard 1949). Les laines de roche (Mattson 1994) présentent un comportement intermédiaire.

Tableau 1-7 Analyses de quelques laines de roche et laines de laitier

Analyses (% pds)	MMVF 21	MMVF 22 ^a	MMVF 31 ^a	MMVF 50 ^a	F ^b	G ^b	H ^b	J ^b (X607) (PR221)	L ^b	M ^b	O ^b	P ^b	PR 191 ^c
SiO ₂	45,9	38,35	38,85	38,8	56,3	60,1	57,2	58,3	46,3	57,9	50,3	65,4	53,7
Al ₂ O ₃	13,75	10,55	23,2	32,8	3,15	0,45	3,9	1,25	13,5	0,4	2,9	0,93	2,4
Fe ₂ O ₃	6,9	0,3	7,52	7	0,25	6,05	0,28	0,1	13,22	0,1	0,4	0,06	7,4
MgO	9,5	9,9	9,6	1,8	6,4	8,3	9,85	0,4	9,1	3,4	10,3	3,2	16,8
CaO	17	37,5	15	15,3	26,1	18,8	25,15	38,7	10,04	8,3	31,3	7,4	13,5
Na ₂ O	2,46	0,38	1,87	0,2	3,2	5,5	0,17	0,3	3,05	17,9	4,7	15,7	0,2
K ₂ O	1,26	0,45	0,8	0,7	0,65	0,15	0,1	0,1	1,41	0,3	0,2	0,37	0,3
TiO ₂	2,97	0,45	2,09	1,6	0,1	0,05	0,09	0,05	2,57		0,1	0,02	0,2
B ₂ O ₃		0			0	0	0	0	0	11,9		6,1	
BaO	-		0,04			0							
ZrO ₂		0,06	0,06			0	0	0	0				4
P ₂ O ₅	0,26		0,42		2,9	0,08	2,85	0,05	0,35		0,04	1	4,2
MnO		0,7	0,3		0,04	0,01	0	0	0,21		0,05		
SO ₃	0,15	1,81	0,06			0,05	0,03	0	0				
ZnO													
KI*	2,72	27,1	(-)19	(-)47,6	30	31,85	27,47	37	(-)3,4	41	40,7	30,9	26

* KI = Somme des oxydes (Na, K, Ca, Mg, Ba, B) - 2 x Al₂O₃.

^a: TIMA ; ^b: St Gobain ; ^c: Hanovre.

Mesures de la solubilité des fibres de verre

Les tests « in vitro » en milieu biologique simulé peuvent être effectués selon de nombreux protocoles (de Méringo *et al.* 1994) (Tableau 1-8). Il y a fondamentalement deux catégories d'essais : statiques et dynamiques, les seconds étant aujourd'hui les plus employés et la source du plus grand nombre de résultats utiles.

- Les essais statiques, où les fibres sont simplement en suspension dans un grand volume de solution saline, ont l'avantage d'une mise en œuvre facile et bien reproductible. Cependant, sauf en utilisant de très grands rapports : masse de solution/masse de fibres (Baillif & Touray 1994), ils ont les inconvénients des systèmes fermés. Il y a mise en jeu de deux phénomènes contraires :
 - accélération de la dissolution par élévation du pH liée à la solubilisation des alcalins et alcalino-terreux (qui consomme des protons) dès que le pouvoir tampon de la solution est dépassé
 - ralentissement de la dissolution, par accumulation des produits en solution.
- Les essais dynamiques (Scholze & Conradt 1987) consistent à faire circuler, à débit fixé, une solution physiologique au travers d'un volume de fibres comprimées entre deux disques perforés. Sauf pour les très faibles débits

Tableau 1-8 Méthodes de mesure de solubilité. D'après De Méringo *et al.* 1992

Référence	Fluide	pH	Fibre	Système de test	Mesures	Nbre de fibres mesurées	Résultats
Tiesler 1981	eau (sans tampon)	7,5 (→ 9 durant l'attaque)	Verre textile (E) Laine de verre, roche, laitier (toutes de qualité commerciale) D : #3 µm	Quasi continu	Composants dissous	13	Diminution de la durabilité textile > laine de roche > laine de laitier > laine roche. Influence des changements du pH durant l'attaque causés par le lessivement des alcalins
Leineweber 1982	dérivé du Gamble	7,5 ↑ 9,0	Siliceux 6 D : #3 µm	Continu 1 440 ml	Poids restant ng/cm ² /h	6	10-300 ng/cm ² /h
Förster 1982	dérivé du Gamble	7,5 ↑ 8,9	Chrysolite Crocidolite 20 MMMF (toutes de qualité commerciale) D : 0,02-5 µm	Stationnaire Agitation	Si en solution Perte de Si ng/cm ² /h	22	10 ng/cm ² /h
Klingholz & Steinkopf 1982	dérivé du Gamble	7,5	Laine de verre, roche, basalte, laitier	Stationnaire Continu	Si en solution Perte de Si et d'autres composants	4	Lessivage des différents composés
Förster & Klingholz 1982	dérivé du Gamble	7,4 ↑ 9,0	6 MMMF D 3 µm (toute de qualité commerciale) D : 3 µm	Statique	Perte de Si ng/cm ² /h et µm/an	6	10-100 ng/cm ² /h
Feck 1984	dérivé du Gamble	8,2 ↑ 9,3	19 MMMF 4 naturelles (toutes de qualité commerciale) D : 3 µm	Statique, dynamique	Composés importants en solution	23	4-170 ng/cm ² /h 0,14-6,0 µm/an
Scholze & Condradt 1987	dérivé du Gamble	7,6±0,2	7 vitreuses 3 réfractaires 3 naturelles D : 0,005-4,9 µm	Dynamique (40 ml/jour) 200 ml/g jour	Si en solution Perte de Si (B, K) nm/jour et µm/an	13	0,08-1,3 µm/an
Bauer & Law 1988	Gamble modifié	7,6±0,2	Laine de verre D : < 3 µm	Dynamique 120 ml/jour	Si en solution % SiO ₂ /jour extraits en 6 mois	10	0,000021-0,30 % Si/jour
Larsen 1989	Gamble modifié	7,5	Laine de verre, de roche, micro-fibres de verre, fibres minérales naturelles	Statique	Vitesse de dissolution initiale (à partir de la perte de Si)	6	5-860 ng/cm ² /jour
Rockwool patent 1990	dérivé du Gamble		Fibres minérales D : 3 µm	Statique 5 heures	Si en solution ppm SiO ₂ perdu	7	1,84-10,80 ppm SiO ₂

Tableau 1-8 Méthodes de mesure de solubilité (suite)

Référence	Fluide	pH	Fibre	Système de test	Mesures	Nbre de fibres mesurées	Résultats
Potter & Mattson 1991	Kanapilly et dérivé du Gamble	7,4±0,2	30 verres D : 10 µm, 2 µm	Dynamique 290 ml/jour	Poids perdu des composants dans la solution ppm SiO ₂ perdu	30	09-887 ng/cm ² /h
Théolhan 1992	dérivé du Gamble	7,4 ou 4,5	D : textile 10 µm Spécial 0 ; 5 ; 3 ; 20 µm Standard : 3µm 62 compositions verre et roche	Dynamique Identique à Scholze et Condardt Débit variable	Si en solution % de Si perdu nm/jour	165	Influence de : - masse de l'échantillon - diamètre des fibres - débit
Baillif & Touray 1992	Kanapilly et Gamble modifié	8,0 ↓ 8,8	4 verres	Statique 30 mg dans 250 ml Dynamique 50 mg dans 40 ml/jour	Si en solution Poids perdu ng/cm ² /h	4	Influence de la teneur en Al et P 115-6580 ng/cm ² /h
Baymel 1992	Kanapilly simulé	7,6	Microsphères calibrées 8 verres	Dynamique 288 ml/jour 29 ml/jour	Si perdu ng/cm ² /h	8	
Sebastien 1992	dérivé du Gamble	7,5 ; 5,0	Laine de verre et de laitier	Dynamique 40 ml/min 40 jours	Si perdu ng/cm ² /h et nm/jour	78	Influence de la composition chimique, du pH de fluide et du procédé de production 0,94-509 ng/cm ² /h
Hesterberg 1992	Gamble	7,4 ; 4,0	Laine de verre et de laitier	Dynamique 40 ml/jour	Si perdu ng/cm ² /h	5	Fibres solubles pH 4,5 ; 4,7
Christensen 1992	Gamble modifié	7,5 ; 4,7	Laine de verre, de roche, laitier	Statique 4 jours	Si dans le liquide	5	Laine de roche plus soluble à pH 4,5 qu'à pH 7,5

(Mattson 1994), on s'affranchit alors des inconvénients des systèmes fermés. Par contre, il est plus difficile de reproduire les essais car la texture de l'aggrégat de fibres doit strictement rester la même d'un essai à l'autre. Une étude critique de l'influence des paramètres expérimentaux sur les résultats a été menée par Théolhan et de Méringo (1994). Outre la nature du verre et la composition de la solution (en particulier son pH), le débit et la surface spécifique des fibres de l'échantillon interviennent de façon critique. C'est dire que si les « solubilités » publiées dans un même article sont comparables entre elles, il ne faut pas s'étonner des différences de résultats obtenus entre laboratoires différents. Les travaux de normalisation de cet essai, actuellement en cours, devraient permettre d'aider à résoudre cette difficulté. Une norme

AFNOR définissant la procédure de détermination de la durabilité chimique de fibres de verre dans des solutions physiologiques devrait être publiée à la fin de 1998.

Détermination des solubilités : expression des résultats

Les « solubilités » des verres dans des solutions physiologiques artificielles dont les principales compositions sont indiquées dans le tableau 1-9, peuvent être exprimées à partir des pertes de masse mesurées ou, alternativement, des courbes de libération de la silice et des éléments mobiles (alcalins, alcalino-terreux, bore). Les pertes de masse mesurées sont probablement les données les moins précises, du fait du gain de poids (faible mais inconnu) lié à l'hydratation. A partir des quantités libérées de silice, on peut calculer la masse totale de verre dissous ; les quantités extraites de bore ou d'éléments « modificateurs » permettent de calculer la masse de verre dissous et de verre lessivé. Si, aux erreurs analytiques près, les résultats sont semblables, la présence d'une couche lessivée n'est plus perceptible et la dissolution peut-être qualifiée de macroscopiquement congruente.

Les « solubilités » sont en réalité des vitesses de dissolution, v , où les constantes cinétiques correspondantes, k , sont calculées pour une cinétique du premier ordre par rapport à la surface réactionnelle. L'hypothèse faite et généralement vérifiée, au moins aux courtes échéances, est celle d'une vitesse de corrosion constante. Ce modèle s'applique bien à des fibres relativement peu solubles et à la dissolution macroscopiquement congruente. On montre alors que si M_0 est la masse initiale du verre et M sa masse au temps t , le terme $(1-(M/M_0)^{1/2})$ est une fonction linéaire de t . La pente de la droite représentative est proportionnelle à k (Potter & Mattson 1991). Une expression équivalente qui concerne la vitesse de dissolution du « réseau » siliceux, v , calculée à partir de la silice dissoute, a été utilisée par Thélohan et de Méringo (1994). Elle est égale à la vitesse globale de dissolution du verre dans la mesure où le processus peut être considéré comme macroscopiquement congruent. Par contre, lorsque la dissolution sélective l'emporte, ou lorsque l'accumulation des produits de dissolution devient un facteur limitant, la constante de vitesse k devient variable. Une expression de k a été proposée pour tenir compte de cette diminution de la vitesse avec le temps (Touray & Baillif 1994).

Avec le développement des normes de solubilité « in vitro » des fibres minérales artificielles, il est important d'avoir la meilleure précision possible sur la valeur du coefficient de dissolution K_{dis} . En particulier, l'échantillon d'essai, éventuellement tamisé pour éliminer la fraction non fibreuse, doit avoir une surface réactionnelle bien connue ainsi que des longueurs et diamètres de fibres statistiquement déterminées. La surface peut être mesurée par un essai BET. Par ailleurs, la configuration cylindrique des fibres permet le calcul de la surface d'une masse de fibres de densité connue par connaissance du critère « diamètre moyen ». Dans le cas le plus simple, celui d'un filament continu

Tableau 1-9 Composition des principales solutions « physiologiques » artificielles utilisées dans les tests de solubilité.
Analyse : mg.l^{-1} (y compris les molécules d'eau de cristallisation des sels mises entre parenthèses)

Références	MgCl ₂	NaCl	KCl	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	Na ₂ HPO ₄	NaHCO ₃	Na ₂ tartrate	Na ₃ citrate	Na lactate	Na pyruvate	Glycine	Autres ajouts	pH
Gamble 1952	212 (6)	6 171	311	255 (2)	79	148	2 571						Na acétate (3) 1 065	8,4
Scholze <i>et al.</i> 1987	212 (6)	6 415		318 (4)	179 (10)	148	2 703	180 (2)	186 (5,5)	175	172	118	N ₂ /CO ₂	7,6
Kanapilly <i>et al.</i> 1973		6 780		29 (2)		188 (2)	2 268		59 (2)			450	NH ₄ Cl 535 H ₂ SO ₄ 49	7,6
Christensen <i>et al.</i> 1994	212 (6)	7 120		29 (2)	79	148	1 950	180 (2)	152 (2)	156 ac. lactique	172	118	formalin 1 ml N ₂ /CO ₂	7,7
Théolan <i>et al.</i> 1994	212 (6)	6 415		193	79	358 (12)		180 (2)	153 (2)	175	172	118	formaldéhyde 1 ml	7,6
Alexander <i>et al.</i> 1994 <i>Solution saline</i>		6 780				171	2 268		59 (2)			450	H ₂ SO ₄ 49	7,6
Alexander <i>et al.</i> 1994 <i>SBF (fluide synthétique)</i>	305	8 161	224	368 (2)	71	NH ₄ HPO ₄ 132	353						HCl 4640 Triét.amine 6 050 N ₂ /CO ₂	7,5

régulier, celui-ci est une constante. Il peut aussi s'agir d'une fonction gaussienne (Potter & Mattson 1991). Pratiquement, on considère le diamètre moyen pondéré par la longueur dans la formule permettant le calcul de la valeur du coefficient de dissolution Kdis :

$$K_{dis} = \frac{\rho D_o}{0,48} \left[1 - \sqrt{1 - \left(1 + \frac{\sigma_o^2}{D_o^2}\right) \frac{\Delta M}{M_o}} \right]$$

avec

Kdis : coefficient de dissolution,

ρ : masse volumique,

D_o : diamètre moyen pondéré par la longueur,

t : temps écoulé depuis le début de l'essai

σ_o : écart type moyen pondéré par la longueur

$\frac{\Delta M}{M_o}$: perte de masse

Au total, à pH proche de la neutralité et pour des compositions de fibres les plus courantes, les laines de laitier et de verre sont en général solubilisées plus rapidement que les laines de roches (Mattson 1994). la conclusion serait différente à pH 4,5 (Thélohan & de Méringo 1994) qui est censé représenter le pH du phagolysosome dans lequel une partie des fibres longues partiellement phagocytées peut se trouver.

Il faut bien prendre en compte que la similitude entre le milieu dans lequel baignent les fibres et celui des sécrétions des voies aériennes s'arrête au pH et aux constituants minéraux. Les constituants biologiques : protéines, lipides (surfactant), carbohydrates, sont remarquablement absents des milieux habituellement utilisés pour réaliser ces essais de solubilité in vitro acellulaire. Même si les conclusions de certaines études montrent des relations intéressantes, la prédiction du caractère éventuellement toxique d'un échantillon de fibre ne peut se faire uniquement sur ces bases, mais les données sur la solubilité doivent être prises en compte dans un ensemble de résultats plus complet.

Relation entre composition et durabilité des verres

A partir des mesures de vitesse de dissolution, il est possible d'apprécier, dans certaines limites, le rôle de divers composants sur la solubilité des verres : aluminium, titane et probablement fer la diminuent, alors que sodium, potassium, calcium, magnésium, bore l'augmentent (Potter & Mattson 1991), comme le phosphore, dont de faibles proportions peuvent jouer un rôle significatif (Baillif & Touray 1994). Ces corrélations ne sont pas généralisables à l'ensemble des compositions de verres silicatés, ce qui pose le problème de la pertinence des « prédictors chimiques de durabilité » de ceux-ci.

Prédicteurs de la durabilité des verres

Le nombre d'études des mécanismes d'évolution in vivo des fibres vitreuses inhalées est aujourd'hui trop faible pour que l'on puisse dégager des conclusions générales sur la signification des études in vitro. On peut envisager de corréler la durabilité in vitro avec la composition chimique des verres, celle-ci étant représentée par un coefficient synthétique à valeur de « prédicteur de solubilité ». Plusieurs types de classement ont été proposés à partir de la composition chimique des fibres minérales artificielles. Ainsi, la somme des oxydes alcalins et alcalino-terreux (exprimée en % en masse) constitue, selon qu'elle est supérieure ou inférieure à 18 %, un critère de discrimination utilisé par la Commission Européenne (Directive 97/69/CE du 5 décembre 1997) pour classer les fibres minérales artificielles en classe 3 ou en classe 2 en ce qui concerne leur caractère carcinogène. Ceci correspond à l'indice K_{NB} proposé par EURIMA (Association européenne des producteurs de laine d'isolation). Le tableau 1-10 présente un classement possible en fonction de critères analytiques (basés sur le contenu en alcalins et alcalino-terreux) et physiques (dimensions). Un autre indice, le K_i ou *Karcinogenicity Index* est proposé par les instances allemandes (AGS).

Tableau 1-10 Différenciation des fibres minérales artificielles siliceuses selon des paramètres physicochimiques

Paramètres classant	Total des alcalins et alcalino-terreux en poids		
	Moins de 2 %	De 2 à 18 %	Plus de 18 %
Fibres parallèles moins de 0,1 % en pds de $d < 4 \mu m$	Fibres céramiques en filament continu	Filament continu de verre*	Filament continu de verre
Fibres non parallèles plus de 1 % en pds de $d < 3 \mu m$, moins de 1 % en pds de $d < 1 \mu m$	Fibres céramiques réfractaires	Fibres épaisses pour usages spéciaux	Laines d'isolation
Fibres non parallèles plus de 1 % en pds de $d < 1 \mu m$	Fibres céramiques réfractaires	Fibres de verre fines pour usages spéciaux	Fibres de verre fines pour usages spéciaux

* La seule exception connue est un produit d'importation (d nominal 3,5 à 5 μm) mis sur le marché en petite quantité (60T en 1990) et vendu sous forme de fibres dispersées.

Il est nécessaire de passer en revue les points positifs et négatifs de ces différents indicateurs.

L'indice de carcinogénicité, Ki

Les autorités allemandes utilisent, pour l'appréciation du caractère carcinogène des fibres vitreuses, et celle de leur biodégradabilité, un coefficient prédictif empirique, basé sur la composition des verres, exprimée en pourcentages pondéraux :

$$K_i = \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BaO} - 2 (\text{Al}_2\text{O}_3)$$

La base empirique justifiant l'utilisation de ce coefficient proposée par Roller *et al.* (communication au groupe de travail) est une droite, en coordonnées semi-logarithmiques, corrélant le K_i avec le nombre de fibres nécessaires pour provoquer l'apparition de 25 % de tumeurs (TD_{25}) chez le rat, après une injection intrapéritonéale (ip). Cette approche appelle deux remarques préalables :

- signification, quant au caractère cancérogène d'une fibre vitreuse, d'une injection ip chez le rat par rapport à une inhalation chez l'homme,
- pertinence d'une approche qui néglige les facteurs géométriques alors que le consensus général est que les effets carcinogènes les plus marqués sont liés à l'inhalation de « fibres durables, longues et fines », ce qui suppose que l'on tienne compte du facteur forme.

Cet indice pourrait servir d'indice de carcinogénicité si la corrélation « caractère carcinogène et biopersistance des fibres » est convenable, en supposant que cette dernière propriété dépende en priorité de la durabilité chimique. Cette notion reste à confirmer et, actuellement, ne peut être prise en compte sérieusement que pour les fibres minérales artificielles. Sa pertinence dans le cas des fibres organiques naturelles et artificielles est inconnue.

L'expression de K_i peut sembler qualitativement intéressante pour prédire le comportement d'un verre à la corrosion car elle met en balance deux aspects de la dissolution sélective : l'aptitude au lessivage des éléments modificateurs, comptés positivement et l'aptitude à développer une barrière diffusionnelle silico-alumineuse (d'où l'intérêt de la pondération par un facteur 2 adoptée pour Al_2O_3), comptée négativement. Au total, la formule utilisée cherche empiriquement à quantifier des faits d'observation connus qualitativement sur la relation durabilité-composition. Cependant des reproches justifiés ont été faits au concept de K_i (Brown *et al.* 1995) :

- La corrélation entre K_i et « solubilité » paraît avoir été obtenue en utilisant les données expérimentales de Potter et Mattson (1991) qui correspondent à un petit nombre de verres.
- La pondération des concentrations par un facteur unitaire (2 pour Al_2O_3) ne présente que l'avantage de la simplicité, elle n'a aucune base scientifique étayée.
- Il est surprenant que les concentrations utilisées soient pondérales et non molaires, car les mécanismes de dissolution mettent en jeu les atomes et leurs

liaisons. D'autre part, cette procédure minimise fortement le rôle d'un élément léger tel que le bore.

- La liste des constituants possibles, par exemple dans des laines de roche ou dans certaines fibres spéciales, est incomplète. Il manque, en particulier, TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 et FeO . Enfin, SiO_2 est supposé être le complément à 100 % des autres oxydes.

Ces remarques montrent que la relation entre le K_i et la solubilité n'est pas générale car elle ne peut s'appliquer qu'aux verres du système (CaO , MgO , Na_2O , K_2O , B_2O_3 , BaO , Al_2O_3 , SiO_2). En effet, en ajoutant un seul constituant supplémentaire, X_nO_m , et en maintenant constante la somme des concentrations pondérales de X_nO_m et SiO_2 , il est possible d'élaborer une gamme de verres de composition (et probablement de durabilité) variables avec un K_i constant.

L'idée d'un indice empirique de dégradabilité des verres est intéressante, mais l'expression ultra-simplifiée, sous forme d'un « K_i généralisé » ne paraît pas recevable. Dans des domaines de composition limités, on pourrait établir des « K_i locaux » en définissant expérimentalement les coefficients de pondération des concentrations (molaires) des différents constituants.

Autres « prédicteurs de solubilité des verres »

Des raisons d'ordre théorique peuvent conduire à préférer un indice « chimico-structural », l'abondance des oxygènes non pontants (*Non Bridging Oxygen* ou NBO), ou un indice thermochimique, supposé représentatif de la solubilité du verre, l'énergie libre d'hydratation.

Prédicteur thermochimique Il a été montré par différents auteurs que l'énergie libre d'hydratation d'un verre, calculée à partir des données thermodynamiques relatives aux constituants, était corrélée très approximativement à sa vitesse de dissolution initiale déterminée in vitro. Cette approche thermochimique simplifiée (Paul 1982), basée sur la loi d'action de masse, est a priori séduisante mais peut difficilement être acceptée. Elle postule en effet qu'il existe, au moins de façon théorique, un état de saturation atteint de façon réversible (verre à l'équilibre avec la solution). La réversibilité suppose explicitement un processus congruent alors que la dissolution des verres silicatés, du fait de l'existence d'une extraction sélective de certains éléments, est par essence irréversible.

Prédicteur « chimico-structural » L'idée que la corrosion aqueuse d'un verre dépend, entre autre, de son organisation à courte distance est communément admise. Rappelons que les unités structurales fondamentales des verres silicatés sont des tétraèdres SiO_4^{4-} , organisés en réseau plus ou moins polymérisé. Dans ce schéma, tout atome d'oxygène reliant deux tétraèdres est qualifié de

pontant. Inversement, les oxygènes reliant un tétraèdre à un élément « modificateur » assurant l'électroneutralité (ex : Ca, Na,...) sont qualifiés « d'oxygènes non-pontants » (NBO). L'importance relative des NBO reflète l'importance des coupures du réseau Si-O-Si et par conséquent la dégradabilité du matériau vitreux. L'utilisation d'un coefficient K_{NB} (défini comme la somme des constituants modificateurs exprimés sous forme de pourcentages pondéraux d'oxydes) fait implicitement référence aux oxygènes non pontants :

$$K_{NB} = [Na_2O] + [K_2O] + [CaO] + [MgO]$$

L'abondance des NBO a été quantifiée de plusieurs façons dans la littérature. La formulation de (NBO/T) proposée par Mysen (1988) est normalisée à T, proportion de cations en coordinence tétraédrique. Une valeur élevée de NBO/T reflétant un faible degré de polymérisation du réseau Si-O-Si, on peut espérer que cet indice recèle une information sur la cinétique d'extraction des constituants les plus mobiles. En fait, une telle information n'est pas suffisante. Les essais *in vitro* montrent que c'est la solubilisation de la « couche résiduelle » formée pendant cette étape qui contrôle la disparition de certaines fibres, ce que l'indice K_{NB} ou l'abondance des NBO ne peut prévoir.

En conclusion, il n'existe pas, à notre connaissance, de prédicteur généralisé de la solubilité des verres assez simple pour être appliqué sans ambiguïté et suffisamment fiable pour avoir une valeur réglementaire. La raison majeure réside en la complexité du mécanisme de dissolution dont la connaissance ne peut se laisser réduire à un simple indice déduit de la composition chimique globale et cela, quels que soient les composants du verre silicaté considérés.

Réactivité physicochimique des fibres minérales artificielles

Parmi les paramètres à l'origine des risques toxiques que peuvent présenter les fibres, il faut citer principalement : l'« effet fibre », la structure de la fibre et sa nature chimique. Pour des fibres de mêmes caractéristiques dimensionnelles, les facteurs chimiques et structuraux vont jouer sur la solubilité en milieu biologique et sur la réactivité chimique de surface de celles-ci.

Propriétés chimiques de surface

Depuis longtemps, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'« effet fibre » ; ce n'est que plus récemment que la réactivité chimique de surface de la fibre a été prise en compte. Alors que de nombreux travaux, ces dernières années, ont montré l'importance de ces facteurs pour les amiantes, la littérature est peu abondante pour les fibres de substitution. Un ancien travail de Donnet

(1975) a mis en évidence une microporosité de deux fibres de verre de synthèse, mais ce n'est que plus récemment que ce type de recherche s'est ensuite affirmé avec les développements techniques permettant des études de surface (Hochella 1993).

La surface d'un matériau est en fait la limite d'une structure tridimensionnelle. Elle n'est pas uniforme à l'échelle macroscopique et peut comporter des irrégularités, piquûres, cassures plus ou moins nettes, appelées défauts de surface. On sait que les fibres minérales artificielles (FMA), contrairement aux fibres d'amiante (chrysotile), ne subissent pas de clivages longitudinaux mais que des cassures transversales peuvent apparaître. En surface, à l'échelle atomique, selon la composition chimique du matériau, différents sites de réactivité peuvent être présents, selon les éléments chimiques prédominants en surface-même ou à proximité de celle-ci.

Fubini *et al.* (1991) citent, parmi les fonctionnalités chimiques importantes de la surface d'une fibre,

- des sites acides ou basiques de Bronstedt ou de Lewis (présence de protons, de radicaux hydroxyles, de lacunes électroniques...);
- des sites porteurs de liaisons hydrogène, faibles mais capables de générer d'autres réactions;
- des liaisons insaturées, dites liaisons pendantes;
- des charges localisées liées à des défauts de surface;
- des ions métalliques (en particulier des ions de métaux de transition pouvant exister sous différents états d'oxydation tels que le fer, le chrome, le nickel...) faiblement coordonnés, c'est-à-dire susceptibles de se lier facilement avec d'autres éléments ou molécules du milieu environnant.

Cette situation dépend de l'histoire mécanique de la fibre, de ses traitements thermiques préalables, des traitements chimiques qu'elle a subis au cours de son élaboration, des liants ajoutés, de la présence éventuelle d'impuretés adsorbées en surface. Ce sont souvent des caractéristiques qui ne sont pas mentionnées dans les publications à propos des échantillons étudiés, et souvent non communiquées par les fabricants.

Fubini (1994) a ainsi montré que les FMA, qui sont pour la plupart des fibres vitreuses, peuvent présenter des propriétés voisines de celles du quartz ou de poussières vitreuses de silice. Selon les traitements thermiques, les broyages, le traitement par ultra-sons, les solubilisations partielles de ces fibres dans certains milieux, on peut obtenir des particules isométriques dont les propriétés s'en rapprochent. Des travaux ont été faits, par résonance paramagnétique électronique (RPE), sur divers échantillons de fibres : laine de verre commerciale, fibre de verre JM104 de John Manville, laines de roche provenant de la cohorte historique européenne étudiée par Simonato *et al.* (1987). Ils ont permis d'identifier en surface des fibres la présence de sites à liaisons incomplètes liés au silicium présent, et de sites Fe^{3+} , soit présents à l'origine, soit provenant d'une oxydation des ions Fe^{2+} de la structure durant l'expérimentation. Le taux de fer dans ces échantillons exprimé en Fe_2O_3 en masse était

entre 0,1 et 6 %. Fubini a montré que, selon les traitements thermiques ou mécaniques que subissent les fibres, les signaux enregistrés par résonance paramagnétique électronique, pour le silicium et le Fe^{3+} , montrent une modification des sites de surface.

Selon les sites à la surface des fibres, le milieu environnant ne jouera pas le même rôle. Si dans le domaine de la chimie du solide, de nombreux travaux ont porté sur l'influence des gaz ou des liquides sur les surfaces des matériaux, à notre connaissance Kasemo et Lausmaa (1994) sont les seuls auteurs ayant essayé de faire une synthèse sur les interfaces matériaux-tissus vivants. Ils soulignent que la surface d'un matériau dans un quelconque environnement réagit avec les molécules présentes dans l'air, avec les molécules d'eau ou d'autres, dans des temps très courts toujours dans le sens d'un abaissement de l'énergie du système, lorsque c'est possible. Les molécules présentes peuvent s'adsorber en surface ou, si elles sont petites, diffuser dans le solide, mais, à l'inverse, d'autres molécules peuvent aussi désorber dans le milieu biologique où la fibre est plongée. Le schéma (Fig. 1-1) résume les différentes possibilités qui peuvent coexister.

On peut également dans certains cas avoir des effets catalytiques de la fibre, qui vont produire des modifications de conformation des protéines par exemple.

Propriétés d'adsorption

La présence de sites de surface peut être connue par des études d'adsorption ; les travaux dans ce sens avec des fibres-substituts sont en très petit nombre. Une étude portant sur l'adsorption du benzopyrène (Ba-P) (Gerde & Scholander 1988) montre des propriétés d'adsorption sur trois échantillons de laine de verre, laine de roche et laine de laitier, comparés à des fibres d'amiante UICC ; les auteurs concluent à une faible adsorption directe du Ba-P dans tous les cas, mais aussi à la possibilité d'adsorption de surfactants qui pourrait créer une couche lipidique en surface et entraîner d'autres réactions.

Réactions de surface

D'autres auteurs signalent avoir recouvert les fibres avant certaines expérimentations. Ainsi, Hill *et al.* (1996) recouvrent des fibres de verre (MMVF 21 et JM 100/475) et des fibres céramiques (RCF1) d'immunoglobuline de rat, constituant normal du fluide pulmonaire, avant d'étudier l'effet d'un stress oxydant. De même, Ghio *et al.* (1996), utilisant la propriété d'acidité de groupes fonctionnels de surface qui ont la capacité de complexer des métaux de transition, ont ainsi fixé des ions Fe^{3+} ou Zn^{2+} sur des silicates non

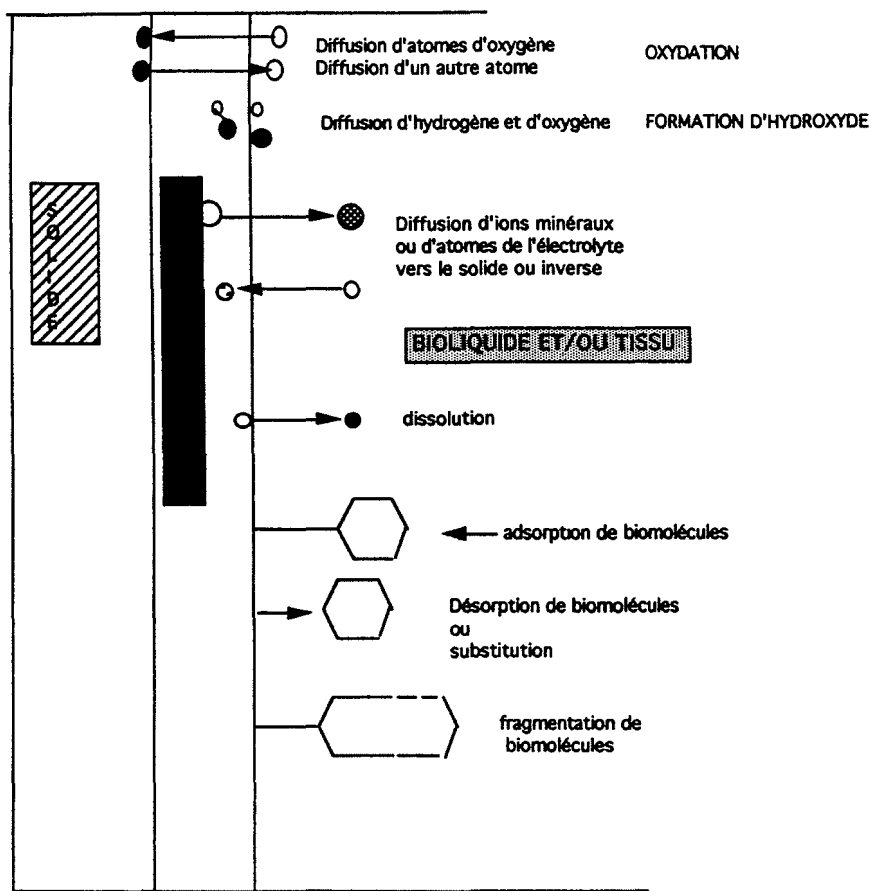


Fig. 1-1 Illustration de quelques processus moléculaires à l'interface matériau-environnement biologique. D'après Kasemo et Lausmaa (1994)

fibreuse. Signalons également l'utilisation fréquente de desferoxamine, complexant du fer 3^+ qui le bloque en surface de la fibre, ce qui n'est autre qu'une réaction de surface.

Il apparaît nécessaire de bien définir les caractéristiques des échantillons qui vont être utilisés pour des études, non seulement les dimensions, mais également l'état de surface, les traitements mécaniques, thermiques ou chimiques effectués, tous susceptibles de modifier la réactivité de la fibre en expérimentation.

Réactivité chimique

Activité oxydante en milieu acellulaire

Les effets délétères des espèces activées de l'oxygène sont maintenant bien étudiés. Janssen *et al.* (1993) ont fait un bilan intéressant des réponses tissulaires et cellulaires à ce type d'attaque oxydante. Les auteurs présentent une revue bibliographique de ces dix dernières années sur les altérations de l'ADN et des protéines après un stress oxydant provoqué par différents phénomènes : radiation UV, radiation ionisante, action de composés chimiques, présence de fibres minérales, ainsi que les systèmes de réparation possibles.

Parmi les facteurs intervenant dans la génotoxicité éventuelle des fibres, la génération d'espèces activées de l'oxygène (appelées AOS ou ROS), radicaux ou ions superoxydes, à partir d'amiantes ou de MMVF, est souvent évoquée et a été étudiée et comparée fréquemment aux amiantes. Mais les travaux publiés sont malheureusement en petit nombre. On peut distinguer deux types de travaux selon le milieu acellulaire utilisé.

Milieus modèles aqueux simplifiés

Des recherches sur la réactivité oxydante de surface des fibres-substituts sur des modèles physicochimiques simplifiés, avec mise en évidence d'espèces radicalaires activées de l'oxygène, n'ont été faites, à notre connaissance, que par un petit nombre d'équipes.

Zalma *et al.* (1989), Guignard *et al.* (1992) et Nejari *et al.* (1993) utilisent un milieu modèle aqueux aéré, pH 7,4 en l'absence d'eau oxygénée, dans lequel ils caractérisent l'apparition d'espèces radicalaires, ROS, très fortement oxydantes autres que des OH° , du type ferryl, par résonance paramagnétique électronique en présence de certains échantillons de laine de roche ou de laine de laitier. Les radicaux sont identifiés sous forme d'entités radicalaires $(\text{DMPO}, \text{CO}_2^-)^\circ$ par fixation du radical formiate $(\text{CO}_2^-)^\circ$ libéré d'ions formiate (HCO_3^-) sur le DMPO, piègeur de radicaux, en présence de la fibre. Les résultats obtenus avec quelques échantillons de fibres-substituts comparés à des échantillons d'amiante mesurés dans les mêmes conditions expérimentales montrent qu'une certaine quantité de radicaux peuvent être libérés par ces fibres (Tableau 1-11). Les auteurs estiment que cette quantité de radicaux très fortement oxydants, équivalente à celle produite par des échantillons de crocidolite et de chrysotile canadien dans les mêmes conditions, peuvent être le signe d'une éventuelle toxicité de ces échantillons dont il faut tenir compte. Ils situent en effet la limite d'évaluation du risque toxique possible à une génération de 13×10^{17} radicaux par litre pour une durée supérieure à 30 minutes dans leur expérimentation. D'autres expériences menées en milieu eau oxygénée mettent en évidence également des radicaux OH° et

Tableau 1-11 Activité oxydante de divers échantillons. D'après Zalma (1988)

Matériaux	Activité oxydant (DMPO, CO ₂ ⁻)° × 4,4 10 ¹⁵ radicaux l ⁻¹
Sans matériau	30
Coton de verre Prolabo	20
Coton de verre REFRASIL	60
Fibre de verre VETROTEX sans ensimage	80
John Manville JL104-475	150
Laine de laitier	200
Fibre VETROTEX ensimage plastique	240
Fibre VETROTEX ensimage textile	255
Fibres de verre isolation	340
Laine de Roche isolation ROCKWOOL	560
Crocidolite UICC	800
Chrysotile canadien UICC (B)	1 200

Conditions expérimentales : 45 mg de fibres en milieu tampon phosphate pH 7,4, aqueux aéré, en présence de formiate, sans eau oxygénée, mesure à 30 min d'incubation.

d'autres de type ferryl, en quantités plus importantes qu'en absence d'eau oxygénée. La présence ou non d'eau oxygénée modélise les réactions éventuelles en milieu pulmonaire ou sur cellules épithéliales, ou en milieu cellulaire. Il est signalé que ces mêmes échantillons de laine de roche, de laine de verre et de laine de laitier étudiés par Leanderson (1988, communication des auteurs) peuvent hydroxyler la deoxyguanosine.

Un travail de Pezerat *et al.* (1992), toujours en l'absence d'eau oxygénée, dans le même milieu modèle et les mêmes conditions expérimentales que précédemment, a porté sur 12 échantillons provenant, soit d'usines faisant partie d'une étude épidémiologique européenne (Simonato 1987), soit de productions plus récentes. Les auteurs ont publié leurs résultats (Tableau 1-12) montrant des écarts importants dans la production de radicaux selon les périodes de fabrication.

Il semble que l'on puisse conclure que certains échantillons de laine de roche et de laine de laitier sont beaucoup plus susceptibles de produire des ROS de manière importante que les laines de verre, en l'absence d'eau oxygénée. Ces données seront à prendre en compte dans les recherches sur les mécanismes. On peut regretter toutefois que toutes les données dimensionnelles de ces échantillons n'aient pas été fournies avec les résultats.

Tableau 1-12 Activité oxydante, contenu en fer II et description de 12 échantillons MMVF

Numéro échantillon	Intensité du signal (DMPO, CO ₂ ⁻)° × 4,4 10 ¹⁵ radicaux l ⁻¹	% FeO	% Fe ₂ O ₃ (Fer total)	Description des échantillons
2	885 +/- 50	12,8	16,6	Fibres SW/RW produites en 1949
9	670 +/- 50	11,1	13,8	Fibres RW produites en 1960
6	535 +/- 50	6,75	7,8	Fibres RW produites 1974
1	450 +/- 50	6,9	8,6	Fibres RW produites 1984
10	355 +/- 40	5,2	5,7	Fibres RW produites 1984
5	117 +/- 20	0,14	0,17	Fibres céramiques produites 1987
3	100 +/- 15	0,07	0,10	Fibres céramiques produites 1987
11	77 +/- 15	0,15	0,19	Fibres céramiques produites 1987
12	52 +/- 10	0,14	0,16	Fibres céramiques produites 1987
8	74 +/- 15	0,14	0,16	Fibres de verre produites 1968
4	52 +/- 10	0,29	0,40	Fibres de verre produites 1944
7	51 +/- 8	0,36	0,51	Fibres de verre produites 1949

SW : Slagwool : laine de laitier

RW : Rockwool : laine de roche

Milieux biologiques simulés

Milieux aqueux type Gambles ou modifiés Rien n'a été publié sur les MMVF à notre connaissance dans les milieux modèles utilisés habituellement en milieu acellulaire (Tableau 1-9), et pour lesquels des travaux sur la biosolubilité existent déjà. Ce travail, s'il était réalisé, permettrait de mieux envisager des mécanismes possibles.

Peu d'auteurs ont utilisé des milieux de culture plus proches des milieux biologiques, fréquemment employés dans les travaux *in vitro*. Dans un seul travail (Zalma 1988), une étude comparée sur un échantillon de magnétite dans différents milieux de culture commercialisés (Ham F10 ou RPMI 1640, ou RPMI 1640 modifié par ajout de cystéine, de vitamine C et éventuellement de sérum de veau foetal) montre une exacerbation de la quantité de radicaux produits par rapport au milieu aqueux simple, ce qui semblerait indiquer que les effets en milieu modèle sont probablement minorés.

Peroxydation lipidique Des espèces ROS moins fortement oxydantes que les radicaux de type hydroxyle ou ferryl ont été mises en évidence par Gulumian *et al.* (1994) et Fournier *et al.* (1995) en suivant la peroxydation lipidique en milieu modèle aqueux en présence d'acide linoléique, mais ces travaux n'ont été publiés que sur des échantillons d'amiante. Une piste intéressante est ouverte en modélisation simplifiée par ces tests assez simples, bien mis au

point par ces auteurs, d'autant plus que les données comparatives avec les amiantes sont publiées.

Modifications d'ADN On trouve un certain nombre de publications sur la formation de ROS en présence de fibres et d'ADN. Des échantillons de laine de roche ou de laitier peuvent hydroxyler la 2-désoxyguanosine ou l'ADN en 8-OH désoxyguanosine, en l'absence d'eau oxygénée, c'est-à-dire sans libération importante de radicaux OH° (Leanderson *et al.* 1988, 1989). Par contre l'effet semble plus faible avec des fibres céramiques ou une laine de verre. Les échantillons examinés provenaient d'usines européennes et avaient été fournis par Rockwool Suède, sans autre indication d'analyse, seules les surfaces BET sont données.

Un certain nombre de travaux avec quelques types de fibres (MMVF 10 et 11, 21 et 22, RCF1, 2, 3, 4) ont été faits en présence d'ADN. Ces études résumées tableau 1-13 font état d'une réactivité due à des ROS par analogie avec les amiantes (chrysotile, crocidolite et amosite), et notent parfois une activité non négligeable (Leanderson *et al.* 1988, 1989 ; Adachi *et al.* 1992 ; Donaldson *et al.* 1995a, 1996 ; Howden *et al.* 1996 ; Gilmour *et al.* 1995).

Au vu des conclusions des auteurs sur les valeurs expérimentales obtenues, il semble que ce sont surtout les RCF et la laine de roche MMVF 21 qui ont une production en espèces ROS équivalente à celle des amiantes, voire plus élevée, dans les conditions expérimentales utilisées.

On retrouve une concordance dans les diverses modélisations utilisées, qui souligne une activité radicalaire notable et même importante par comparaison aux amiantes, sur des échantillons de fibres de laine de roche et de fibres céramiques.

Rôle du fer

Le rôle du fer, élément de transition fréquemment présent dans les fibres-substituts, doit être pris en compte, qu'il soit exogène ou endogène. Son importance est d'ailleurs bien établie dans le cadre des travaux sur les amiantes, et il a été également abordé dans des études *in vitro* publiées sur les FMA.

Fer apporté par la fibre dans le milieu biologique

Le fer est présent dans ou à la surface de la fibre : c'est le cas essentiellement des laines de roche et de laitier où la teneur en fer exprimée en Fe_2O_3 peut atteindre 6-7 % et même parfois 13 % (Stone commercial L, St Gobain). En surface, c'est du fer III qui est présent mais, à l'intérieur de la fibre, il y a essentiellement du fer II susceptible, lorsque la fibre est partiellement solubilisée, d'apparaître en surface et de déclencher l'apparition de ROS (Guignard *et al.* 1992). Une expérience intéressante de Fournier *et al.* (1991) a établi une corrélation entre l'apparition des ROS en milieu modèle simplifié et la teneur en fer II, en se basant sur les travaux de Guignard (communication personnelle) et de Zalma (1989) et sur différents échantillons d'origines diverses. On

constate une bonne corrélation entre l'activité oxydante de surface caractérisée par l'apparition de ROS et la teneur en fer II total contenu dans l'échantillon (Fig. 1-2) avec un coefficient de corrélation de 0,99. Ceci est lié à la relative facilité de solubilisation des surfaces de MMVF, le fer II apparaissant aisément en surface génère des ROS.

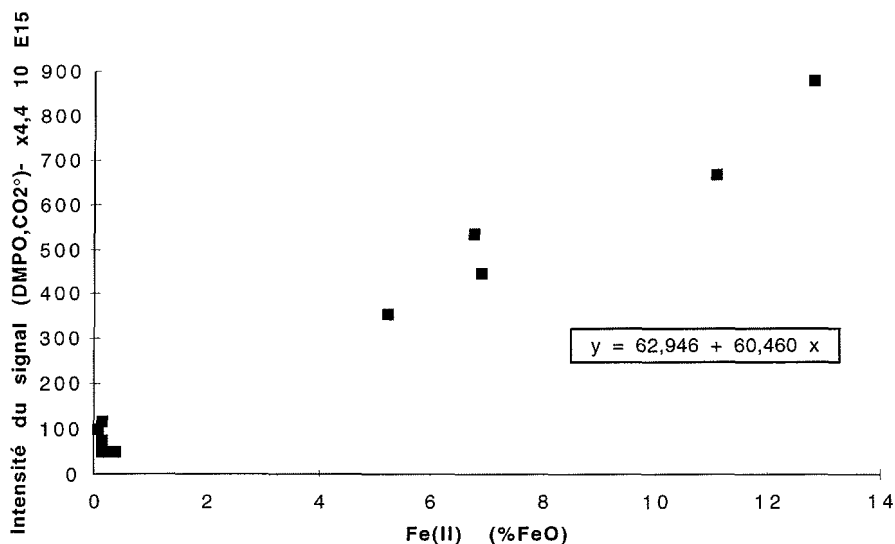


Fig. 1-2 Corrélation entre l'activité oxydante de surface et le contenu en fer II total des échantillons

On peut regretter que les résultats sur les MMVF soient limités à quelques échantillons, alors qu'une étude systématique sur des séries d'échantillons bien caractérisés aurait été très intéressante. L'avantage de la méthode physicochimique utilisée par résonance paramagnétique électronique est qu'elle est rapide et peu coûteuse au regard des travaux *in vitro* ou *in vivo*. L'inconvénient est que ce n'est qu'une approche physicochimique, mais qui pourrait conduire à des choix préférentiels lors de travaux ultérieurs.

Le fer III présent en surface peut également intervenir dans des réactions catalytiques (Hardy *et al.* 1995), ou vis-à-vis de complexants ou de réducteurs présents dans le milieu environnant (Chouchane *et al.* 1994), mais ceci n'a pas été vérifié avec les fibres-substituts. A priori, on peut penser à une réactivité équivalente, mais ceci reste à étudier.

Fer présent dans le milieu biologique

Le fer trivalent présent dans le milieu peut se greffer sur des sites acides de surface des fibres, si le matériau est insoluble ou peu soluble, ce qui est le cas de certaines fibres de verre ou de roche et des fibres céramiques. Dans le cas de fer

Tableau 1-13 Expériences in vitro en milieu acellulaire

Fibres	Conditions expérimentales	Radicaux identifiés	Modifications ADN	Références
Laine de roche (RW)(Rockwool-Suède)	45 mg fibres		RW 50 pmol 8-OH dG	Leanderson <i>et al.</i>
Fibre de verre (GW)(Nat B of occup Safety)	100ml dG tampon phosphate pH 7,4 20 h 37 °C		GW 30 pmol 8-OH dG (chryso 500 pmol)	1988
16 échantillons commerciaux (usines Europe Rockwool) RW, GW, fibre céramique	10 mg fibres		0,6 à 7,4 8-OH dG (DNA)/10 ⁵ dG	Leanderson <i>et al.</i>
S BET fournie	1 ml PBS + DNA (0,5 mg) ou 1 ml PBS + dG (0,5 mg) 5 h 37 °C		ou 2,1 à 39,2 8-OH dG/10 ⁵ dG	1989 a
RW, GW Fibre céramique (Rockwool-Suède)	10 mg fibres + 300 ml PBS-DNA effet fumée cigarette effet H ₂ O ₂ 1 h 37 °C		RW 8,3 8-OH dG/10 ⁵ dG + fumée 33,5 8 OH-dG/10 ⁵ dG + H ₂ O ₂ 25,3 8 OH-dG GW et fib. céramique effet plus faible + fumée ou H ₂ O ₂ pas de synergie	Leanderson <i>et al.</i> 1989 b
RW (Rockwool Isolation) RW (Pott)	45 mg fibres broyées 2 min main	RW (Isol) 32.10 ¹⁷ (DMPO, CO ₂ ⁻)°		Zalma 1988
SW (Pott)	+ 2 ml DMPO + formiate	RW (Pott) 12.10 ¹⁷ (DMPO, CO ₂ ⁻)°		
GW (Refrasil)	+ tampon phosphate pH 7,4	SW (Pott) 1.10 ¹⁷ (DMPO, CO ₂ ⁻)°		
Coton de verre (Prolabo)	1 h 37 °C	Refrasil 3.10 ¹⁷ (DMPO, CO ₂ ⁻)°		
Fibre verre JM104/475	Pas de H ₂ O ₂	coton verre 1.10 ¹⁷ (DMPO, CO ₂ ⁻)°		
Vetrotex avec ensimage		JM 104/475 5.10 ¹⁷ (DMPO, CO ₂ ⁻)°		
		Vetrotex 8.10 ¹⁷ (DMPO, CO ₂ ⁻)°		
		Pas de radicaux (DMPO, OH ⁻)°		
Laine de verre (Owens Corning)	1 mg ml ⁻¹ de fibres + acide	laine de verre 5,2 mM/1 g fibre OH°		Mapples <i>et al.</i> 1992
Fibre de verre JM 100 (J's Marville)	saicylique + NaOH pH = 7,0 37 °C 5 min + H ₂ O ₂ 4 h HPLC 2,3-DHBA et 2,5 DHBA produits par OH° sur ac saicylique	JM100 4,6 mM/1 g fibre OH° (crocido 2,6 mM/1 g fibre OH°)		
3 échant. RW (production avant 1974 usines Europe)	45 mg fibres broyées 2 min à main	RW av 1974		Pezerat <i>et al.</i> 1992
2 échant. RW (production 1984 usine Europe)	+ 2 ml DMPO + formiate + tampon phosphate pH 7,4	36 à 22.10 ¹⁷ radicaux (DMPO, CO ₂ ⁻)° RW 1984		
4 échant. céramic (production 1987 usine Europe)	1 h 37 °C	14 à 18.10 ¹⁷ radicaux (DMPO, CO ₂ ⁻)° céramique		
3 échant. GW (production 1944, 1949, 1968)	Pas de H ₂ O ₂	2 à 4,8 10 ¹⁷ radicaux (DMPO, CO ₂ ⁻)° GW		
		2 à 3.10 ¹⁷ radicaux (DMPO, CO ₂ ⁻)° Pas de radicaux (DMPO ; OH ⁻)°		

Tableau 1-13 Expériences in vitro en milieu acellulaire (suite)

Fibres	Conditions expérimentales	Radicaux identifiés	Modifications ADN	Références
Fibre de verre	5 mg fibres + 2 ml tampon phosphate pH7,4 + ADN (Thymus veau) 20 h 37 °C		2,0 8 OH-dG/10 ⁵ dG (chrysotile 3,8) + H ₂ O ₂ 184,6 8 OH-dG/10 ⁵ dG (chrysotile 1387)	Adachi <i>et al.</i> 1992
MMVF 10,11,21,22 (TIMA) RCF 1,2,3,4 (TIMA)	616 600 fibres (WHO) + 290 ng de plasmide d'ADN (fX174RF1) 8 h 37 °C		MMVF (moyenne) 75 % d'ADN non endommagé RCF (moyenne) 70 % d'ADN non endommagé (crocidolite 35 %)	Donaldson <i>et al.</i> 1995 a
MMVF 10,11,21,22 (TIMA) RCF 1,2,3,4 (TIMA)	616 600 ou 924 900 ou 1 233 200 fibres (WHO) + 240 ng plasmide d'ADN (fX174RF1) + 20 ml eau distillée ultra-pure 8 h 37 °C		MMVF 10 66,9 % non endommagé MMVF 11 67,1 % MMVF 21 63,8 % MMVF 22 70,9 % RCF1 62,1 % RCF2 68,8 % RCF3 60,4 % RCF4 64,4 % Résultats significatifs pour RCF Ajout de mannitol diminue les dommages, Ajout de desferoxamine-B ne les diminue pas, le fer ne semblant pas jouer de rôle dans la formation probable de OH° Effet moins marqué que amiante, mais non négligeable, surtout pour RCF	Gilmour <i>et al.</i> 1995 Donaldson <i>et al.</i> 1996
MMVF 21(TIMA) RCF1 (TIMA) JM 100/475	Fibres incubées avec immunoglobulines (IgG) de rat, Anion superoxyde présent mesuré sur 3 millions de fibres	100/475 5 nmol superoxyde sans IgG et 6 avec IgG MMVF 21 8 nmol et 32 nmol RCF1 3 nmol et 21 nmol (amosite 1 nmol et 25 nmol)		Donaldson <i>et al.</i> 1995 b
MMVF 21 (TIMA)	0,1 à 1 mg fibres + 1 ml tampon phosphate pH7,4 + 500 mg thymus ADN veau + 1 mM H ₂ O ₂ 5 h 37 °C		0,1 mg fibre 0,15 % 8 OH-dG/dG 0,5 mg 0,2 % 1 mg 0,5 % (crocidolite 0,24 % - 0,28 % - 0,25 %) ajout de GSH supprime presque tout l'effet	Howden et Faux (1996)

greffé sur les fibres, là aussi on peut retrouver les situations précédentes, soit catalyse, soit apparition de ROS.

Un certain nombre de travaux sur les amiantes font état de la formation de corps ferrugineux sur la fibre minérale (voir pour revue, Hardy *et al.* 1995 ; Dodson 1996). On connaît mal la composition de ces dépôts, mais plusieurs travaux ont montré qu'il y avait possibilité d'adsorption de fer sur des silicates. Compte tenu des travaux de Sebastien (1991, 1994) sur la présence de corps ferrugineux sur des fibres céramiques, il serait bon que des recherches plus systématiques sur leur éventuelle apparition soient reprises avec les fibres-substituts. On pourrait s'inspirer des prétraitements effectués par Gulumian *et al.* (1993). Ce domaine encore peu exploré mériterait quelques recherches.

En dehors de ces travaux, on peut relever une étude de Ghio *et al.* (1996) sur des silicates non fibreux avec une surface complexée par du fer 3^+ . Les échantillons après ce prétraitement ont pu déclencher, en injection intratrachéale, une inflammation pulmonaire. Une étude analogue sur des fibres-substituts, qui ont aussi un squelette silicate, pourrait être conduite.

Pour déterminer le rôle éventuel du fer dans les processus d'activité de stress oxydant, il serait intéressant de déterminer si, compte tenu d'une plus grande solubilité d'une bonne partie de ces fibres, les effets qui semblent liés à la présence de fer ont une durée suffisante pour déclencher des processus toxiques à long terme.

Les études de Hardy et Aust (1995) fournissent déjà d'importantes données théoriques et expérimentales basées sur les amiantes, qui pourraient permettre de mieux comprendre certains mécanismes si elles étaient reprises avec les MMVF. Mais il faudrait voir quel rôle d'autres éléments de transition, comme le chrome parfois présent dans ces fibres, pourraient jouer dans ces réactions oxydantes.

Conclusion

La capacité de certaines fibres minérales artificielles à générer des espèces toxiques sera fonction de la cinétique de lixiviation et de la quantité d'espèces ROS générées. Dans ce type d'approche, un large champ de travaux est ouvert pour progresser dans la connaissance des mécanismes et du risque toxique de ces fibres-substituts.

Les résultats partiels, portant sur quelques échantillons souvent incomplètement caractérisés, demanderaient des développements tenant compte des compositions chimiques, des solubilités des fibres dans le milieu d'étude, des dimensions de celles-ci. De plus, il faut noter que cela reste une approche sur des modèles capables de préciser des facteurs importants, mais des expériences pour valider ces hypothèses, en milieu cellulaire et *in vivo*, sont nécessaires pour confirmer ou infirmer le risque toxique. Au vu des résultats connus,

cependant, fibres de laine de roche ou de laitier et les fibres céramiques présentent une activité oxydante non négligeable, dont il faut contrôler les effets.

RÉFÉRENCES

ADACHI S, KAWAMURA K, YOSHIDA S, TAKEMOTO K. Oxidative damage on DNA induced by asbestos and man-made fibers in vitro. *Int Arch Occup Environ Health* 1992 **63** : 553-557

ALEXANDER IC, BROWN RC, JUBB GA, PICKERING P, HOSKINS JA. Durability of ceramic and novel man-made mineral fibers. *Environ Health Perspect* 1994 **102** (Suppl 5) : 67-71

BAILLIF P, TOURAY JC. Chemical behavior of aluminum and phosphorus during dissolution glass fibers in physiological saline solutions. *Environ Health Perspect* 1994 **102** (Suppl 5) : 77-81

BROWN RC, PIGOTT GH, ALEXANDER I. Editorial, Classification of MMMF. *Ann Occup Hyg* 1995 **39** : 135-140

BUNKER BC, ARNOLD GW, WILDER JA. Phosphate glass dissolution in aqueous solutions. *J Non Cryst Solids* 1984 **64** : 291-316

CHOUCHANE S, GUIGNARD J, PEZERAT H. Appearance of very electrophilic species generated by some iron oxides : effect of iron chelators and reducing agents. In JMG Davis, M-C Jaurand (Eds.) : *Cellular and molecular effects of mineral and synthetic dusts and fibres*. NATO ASI Series 85, Springer Verlag, Berlin, 1994, pp. 397-402

CHRISTENSEN R, LUND JENSEN S, GULDBERG M, KAMSTRUP O. Effect of chemical composition of man-made vitreous fibers on the rate of dissolution in vitro at different pH. *Environ Health Perspect* 1994 **102** (Suppl. 5) : 83-86

COSTA D. Propriétés redox de surface de poussières inorganiques en milieu aqueux. Relations possibles avec leurs propriétés cancérogènes et/ou fibrosantes. Thèse Université Pierre et Marie Curie. Paris, 1989

DE MERINGO A, MORCHEIDT C, THELOHAN S, TIESLER H. In vitro assessment of biodurability. Acellular systems. *Environ Health Perspect* 1994 **102** (Suppl 5) : 47-53

DODSON RF, O'SULLIVAN M, CORN CJ. Relationships between ferruginous bodies and uncoated asbestos fibers in lung tissue. *Arch Environ Health* 1996 **5** : 462-466

DONALDSON K, BESWICK PH, GILMOUR PS. Free radical activity associated with the surface of particulates : a unifying factor in determining biological activity ? *Toxicol Lett* 1996 **88** : 293-298

DONALDSON K, HILL IM, BESWICK PH. Superoxide anion release by alveolar macrophages exposed to respirable industrial fibres : modifying effect of fibre opsonisation. *Exp Toxicol Pathol* 1995b **47** : 229-231

DONALDSON K, GILMOUR PS, BESWICK PH. Supercoiled plasmid DNA as a model target for assessing the generation of free radicals at the surface of fibres. *Exp Toxicol Pathol* 1995a **47** : 235-237

DONNET JB, BATTISTELLA R, CHATENET B. A study of the surface of glass fibres. *Glass Technol* 1975 **16** : 139-175

DOUGLAS RW, IZARD JO. The action of water and of sulphur on glass surfaces. *J Soc Glass Technol* 1949 **33** : 289-316

EURIMA, ECFIA, APFE. Man-made mineral fibres : Definitions and classifications proposals. Final draft, 1991

FOURNIER J, COPIN E, DZWIGAJ S, CHOUCANE S, GUIGNARD J. Peroxydation lipidique en présence de composés inorganiques. Relation avec les mécanismes de stress oxydant. *C R Soc Biol* 1995 **189** : 1-15

FOURNIER J, GUIGNARD J, NEJJARI A, ZALMA R, PEZERAT H. The role of iron in the redox surface activity of fibers. Relations to carcinogenicity. In RC Brown, JA Hoskins, NF Johnson (Eds.) : *Mechanisms in fiber carcinogenesis*. NATO ASI series (A) Life Sciences, vol. 223, 1991, pp. 407-414

FUBINI B. Which surface functionalities are implied in dust toxicity ? In JMG Davis, MC Jaurand (Eds.) : *Cellular and molecular effects of mineral and synthetic dusts and fibres*. NATO ASI Series, vol. H 85, Springer Verlag, Berlin, 1994, pp. 347-358

FUBINI B, BOLIS V, GIAMELLO E, VOLANTE M. In RC Brown, JA Hoskins, NF Johnson (Eds.) : *Mechanisms of fiber carcinogenesis*. NATO ASI series (A) Life Sciences, vol. 223, 1991, pp. 415-432

GAMBLE JL. Excerpts from chemical anatomy, physiology and pathology of extracellular fluid, chart 2-a. Cambridge MA, 1952

GERDE P, SCHOLANDER P. Adsorption of benzo(a)pyrene onto asbestos and man-made mineral fibres in an aqueous solution and in a biological model solution. *Br J Ind Med* 1988 **45** : 682-688

GHIO AJ, PRITCHARD RJ, LEHMAN JR, WINSETT DW, HATCH GE. Lung inflammation after exposure to nonfibrous silicates increases with chelatable $[Fe^{3+}]$. *J Toxicol Environ Health* 1996 **49** : 11-28

GILMOUR PS, BESWICK PH, BROWN DM, DONALDSON K. Detection of surface free radical activity of respirable industrial fibres using supercoiled phi X174 RF1 plasmid DNA. *Carcinogenesis* 1995 **16** : 2973-2979

GUIGNARD J, PEZERAT H, VOLANTE M, FUBINI B. Synthetic mineral fibers may trigger an oxidative stress. Possible relationship with the risk of lung cancer. Proc. 8th. Int. Conf. « Occupational lung diseases ». J Hurych, M Lesage, A David (Eds.). Czech. Medic. Soc., Prague, 1992

GULUMIAN MJ, VAN WYK JA, HEARNE GR, KOLK B, POLLAK HJ. *J Inorg Biochem* 1993 **60** : 133-143

HARDY JA, AUST A. Iron in asbestos chemistry and carcinogenicity. *Chem Rev* 1995 **95** : 97-118

HILL IM, BESWICK PH, DONALDSON K. Enhancement of the macrophage oxidative burst by immunoglobulin coating of respirable fibers : fiber-specific differences between asbestos and man-made fibers. *Exp Lung Res* 1996 **22** : 133-148

HOCHELLA MF. In GD Guthrie, BT Mossman (Eds.) : *Reviews in mineralogy*. Book Crafters Inc., Chelsea, Mi, 1993, vol. 28, pp. 275-308

- HODGSON AA. Industrial fibres : a technical and commercial review. *Ann Occup Hyg* 1993 **37** : 203-210
- HOLLAND L. *The properties of glass surfaces (2nd ed)*. Chapman & Hall, London, 1966, 556 p.
- HOWDEN PJ, FAUX SP. Fibre-induced lipid peroxidation leads to DNA adduct formation in *Salmonella typhimurium* TA 104 and rat lung fibroblasts. *Carcinogenesis* 1996 **17** : 413-419
- HOWDEN PJ, FAUX SP. Glutathione modulates the formation of 8-hydroxydeoxyguanosine in isolated DNA and mutagenicity in *Salmonella typhimurium* TA100 induced by mineral fibres. *Carcinogenesis* 1996 **17** : 2275-2277
- JANSSEN YMW, VAN HOUTEN B, BORM PJA, MOSSMAN BT. Cell and tissue responses to oxidative damages. *Lab Invest* 1993 **69** : 261-274
- KANAPILLY GM, RAABE OG, GOH CHT. Measurement of in vitro dissolution of aerosol particles for comparison to in vivo dissolution in the lower respiratory tract after inhalation. *Health Phys* 1973 **24** : 497-507
- KASEMO B, LAUSMAA J. Material-tissue interfaces : The role of surface properties and processes. *Environ Health Perspect* 1994 **102** : 41-45
- LEANDERSON P, TAGESSON C. Cigarette smoke potentiates the DNA-damaging effect of man-made mineral fibers. *Am J Ind Med*. 1989b **16** : 697-706
- LEANDERSON P, SÖDERKIST P, TAGESSON C. Hydroxyl radical mediated DNA base modification by MMMF fibres. *Br J Ind Med* 1989a **46** : 435-438
- LEANDERSON P, SÖDERKVIST P, TAGESSON C, AXELSON O. Formation of 8-hydroxydeoxyguanosine by asbestos and man made mineral fibres. *Br J Ind Med* 1988 **45** : 309-311
- LEHUEDE P, DE MERINGO A, BERNSTEIN DM. Comparison of MMVF following inhalation exposure in rats and acellular in vitro dissolution. *Inhal Toxicol* 1997 **9** : 495-523
- MAPPLES KR, JOHNSON NF. Fiber-induced hydroxyl radical formation : correlation with mesothelioma induction in rats and humans. *Carcinogenesis* 1992 **13** : 2035-2039
- MATTSON SM. Glass fiber dissolution in simulated lung fluid and measures needed to improve consistency and correspondence to in vivo dissolution. *Environ Health Perspect* 1994 **102** (Suppl. 5) : 87-90
- MYSEN BO. *Structure and properties of silicate melts*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New-York, Tokyo, 1998, 354 p.
- NEJJARI A, FOURNIER J, PEZERAT H, LEANDERSON P. Mineral fibres : correlation between oxidising surface activity and DNA base hydroxylation. *Br J Ind Med* 1993 **50** : 501-504
- PAUL A. *Chemistry of glasses*. Chapman et Hall, London, 1982, 293 p.
- PEZERAT H, GUIGNARD J, CHERRIE JW. Man-made mineral fibres and lung cancer : a hypothesis. *Toxicol Ind Health* 1992 **8** : 1992
- POTTER RM, MATTSON SM. Glass fiber dissolution in a physiological saline solution. *Glastech Ber* 1991 **64** : 16-28

SCHOLZE H, CONRADT R. An in vitro study of the chemical durability of siliceous fibres. *Ann Occup Hyg* 1987 **31** : 683-692

SEBASTIEN P, VERGNON JM, BLANCHARD O, WASTIAUX A, EMONOT A. Durability of ceramic fibres in the human lung. Symposium, Edimbourg, 1991

SIMONATO L, FLETCHER AC, CHERRIE J, ANDERSEN A, BERTAZZI P, CHARNAY N, CLAUDE J, DOGSON J, ESTEVE J, FRENTZEL-BEYME R, GARDNER MJ, JENSEN O, OLSEN J, TEPPLO L, WINKELMANN R, WESTERHOLM P, WINTER PD, ZOCHETTI C, SARACCI R. The International Agency for Research on Cancer historical cohort study of MMMF production workers in seven European countries : extension of the follow-up. *Ann Occup Hyg* 1987 **31** : 603-623

THELOHAN S, DE MERINGO A. In vitro dynamic solubility test : Influence of various parameters. *Environ Health Perspect* 1994 **102** (Suppl. 5) : 91-96

TOURAY JC, BAILLIF P. In Vitro assessment of the biopersistence of vitreous fibers : State of the Art from the physical-chemical point of view. *Environ Health Perspect* 1994 **102** (Suppl. 5) : 25-30

TOURAY JC. *La dissolution des minéraux. Aspects cinétiques*. Masson, Paris, 1980, 110 p.

ZALMA R, GUIGNARD J, PEZERAT H, JAURAND M-C. Production of radicals arising from surface activity of fibrous minerals. In BT Mossman, RO Begin (Eds.) : *Effects of mineral dusts on cells*. NATO ASI Series, vol. H30, 1989, pp. 257-264

ZALMA R. Contribution à l'étude de réactivité de surface de fibres minérales. Relations possibles avec leurs propriétés cancérogènes. Thèse Université Pierre et Marie Curie. Paris, 1988

Annexe

FIBRES DE VERRE EN FILAMENT CONTINU OU FIBRES DE VERRE TEXTILE

Description générale

Ces filaments de verre sont également connus comme fibres de renforcement ou fibres textiles. Elles sont très longues et de ce fait ont peu de chance d'être libérées par le produit. Le verre E, utilisé pour fabriquer des filaments continus de verre, est la composition de verre prédominante.

Élaboration

Elle se fait à partir de sable (silice), carbonate de calcium, silicate d'aluminium, oxyde de calcium, borate de calcium, fluorure de calcium, sulfate de calcium, carbonate de sodium, sulfate de sodium.

Après fusion, le mélange est étiré, et passe dans un manchon percé de trous de diamètre déterminé (en platine ou alliages Pt-Rh) et à la sortie les liants sont ajoutés : les ajouts les plus typiques sont :

- des films de polyacétate de vinyle, de polyuréthane, des résines époxy, de l'amidon,
- des agents de couplage portant des groupes fonctionnels silanes,
- des régulateurs de pH : acide éthanoïque, acide chlorhydrique, sels d'ammonium,
- des lubrifiants, tels des huiles minérales ou des silicones.

Les filaments sont ensuite enroulés sur des bobines d'environ 18 kg.

Analyse chimique

Selon la composition on a diverses dénominations :

Verre E : silicate d'Al-Si-Ca contenant du bore, additif majeur. Le total des alcalino-terreux est supérieur à 18 % (en poids) et les oxydes alcalins sont inférieurs à 2 %, pour procurer des propriétés électriques acceptables.

Verres S, R, RH : c'est un silicate Al-Mg sans autres ajouts que l'on utilise lorsqu'une très forte résistance mécanique est requise.

Verre AR : c'est un silicate avec peu d'Al mais contenant de la zircone qui le rend très résistant aux alcalins, d'où son utilisation spécifique pour le renforcement de ciment.

On trouve la gamme de composition suivante exprimée en pourcentages pondéraux d'oxydes :

Composés analysés	Verre E	Verres S, R, RH	Verre AR
SiO ₂	52-56	65	60-70
Al ₂ O ₃	12-16	25	0-5
B ₂ O ₃	5-10		
Alcalins (Na ₂ O + K ₂ O)	0-2		11-20
CaO	16-25		
MgO	0-5	10	1-10
ZrO ₂			10-18
Fe ₂ O ₃	0-0,8		0-0,5
TiO ₂	0-1,5		

Solubilité

- Durabilité dans les acides et les bases.
- Biopersistantes, peu biosolubles.

Dimensions

- Diamètres 3-25 μm ; majoritairement 6 μm .

Ce sont des fibres de grandes longueurs, plusieurs centimètres (40 fois plus longues à la fabrication que des fibres « respirables »). La fragmentation, si elle se produit, est transversale par rapport à la fibre et non longitudinale.

Propriétés physiques et mécaniques

	Verre E	Verre S	Verre AR
Point de ramollissement (°C)	835-860	970	680
Indice de réfraction	1,55-1,57	1,52	1,525
Densité (g.cm^{-3})	2,60-2,65	2,5	2,52
Module d'élasticité (GPa)	70-75	85	70-75
Force de traction (MPa)	3 430	4 480	1 500-3 400

Emplois

Ces fibres sont utilisées :

- comme renfort des composites et des plastiques utilisés dans la construction navale ou dans le conditionnement de produits de consommation ou dans le matériel haute température,
- comme fils d'isolation ou de renforcement de fils de soie ou de coton,
- dans la fabrication de filtres.

Production

- PPG Industries Ltd.
- Owens Corning Fibreglass.
- Vetrotex (St-Gobain).
- Asahi (Japon).

LES LAINES D'ISOLATION

Description générale

Les laines minérales manufacturées sont dénommées en fonction du matériau utilisé pour leur fabrication. C'est ainsi que l'on parle de laines de verre, de roche et de laitier.

Dans les laines, les fibres sont positionnées de manière quelconque les unes par rapport aux autres. Elles sont utilisées pour leurs propriétés d'isolation thermique ou phonique. Elles servent à l'isolation de logements (combles habitables ou perdus, murs entre parois, sols sous chape...), mais également dans le secteur tertiaire (isolation de cloisons, plafonds, murs et façades, toitures, sous-sols...) et pour l'isolation des installations techniques (tuyauterie, climatisation...). Elles sont également utilisées dans les batteries comme isolants, et comme agent de renforcement dans les ciments.

Elles se présentent sous des aspects variés pour répondre à des conditions d'utilisation précises. On trouve :

- des feutres, soit en rouleaux nus soit revêtus de papier kraft,
- des panneaux rigides ou semi-rigides,
- des coquilles encollées et préformées en cylindres annulaires qui peuvent être moulés ou découpés,
- des produits lamellaires, des produits moulés...,
- des produits en vrac qui seront pré-traités chez un fabricant ou transformateur, qui va les carder, ajouter des liants, des anti-poussières, les conditionner en sacs. Le projeteur, sur le chantier va retraiter les sacs dans la machine de projection avant de projeter par voie humide pour fabriquer un panneau sur place adhérent au support.

Les branches du bâtiment, du tertiaire, de l'industrie qui utilisent ces matériaux font appel à des entreprises qualifiées. En France chaque spécialité correspond à une qualification « QUALIBAT » : calorifugeage des tuyauteries et appareils (711) ; Isolation thermique par intérieur (712) ; Isolation thermique par extérieur (713) ; Isolation thermique et acoustique par projection, insufflation, injection (714) ; Isolation traitements acoustiques par plafonds tendus (715) ; Isolation anti-vibratile des sols et massifs (716) ; Isolation frigorifique locaux bâtiments ciments (717) ; Isolation par planchers surélevés (718).

● LAINES D'ISOLATION : LAINES DE ROCHE ET DE LAITIER

Élaboration par centrifugation

On emploie une roche alumino-siliceuse, habituellement du basalte, ou du laitier de haut-fourneau, du carbonate de calcium ou dolomite, chargés en alternance avec des couches de coke dans un four. Le mélange est fondu sous air enrichi d'oxygène. Le mélange fondu s'écoule par le fond ; il contient des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} provenant du laitier. Dans les conditions de fusion réductrice il reste des ions ferrique et ferreux, mais une grande partie est réduite en fer métal, qui tombe au fond et est régulièrement prélevé, pour éviter d'endommager les trous des filières. Il reste malgré tout, toujours, une quantité notable de fer sous forme d'oxydes.

Le mélange fondu est ensuite versé sur des roues (*spinning wheel*) tournant à grande vitesse qui projettent des fibres entraînées par un courant d'air. Le réglage des rotations fournit des variétés de fibres selon les besoins d'utilisation ultérieure. Une projection de résines phénoliques, liant habituellement ajouté, est effectuée en même temps.

L'atmosphère dans l'environnement de la fabrication contient du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote, outre des poussières en suspension.

Un autre procédé de fabrication, peu différent, est le procédé Downey qui utilise une roue disque percée de trous.

Aux États-Unis on utilise le procédé à atténuation de flamme.

Analyse chimique

Les compositions moyennes les plus fréquentes sont les suivantes exprimées en pourcentages pondéraux d'oxydes :

	Laine de roche à partir de basalte fondu dans un four	Laine de roche à partir de basaltes et autres matériaux fondus en « cupola »	Laine de laitier à partir de laitier fondu en « cupola »
SiO ₂	45-58	41-53	38-52
CaO	10-12	10-25	20-53
FeO*	11-12	3-8	0-2
MgO	8-10	6-16	4-14
Al ₂ O ₃	12-13,5	6-14	5-15
K ₂ O	0,8-2	0,5-2	0,3-2
Na ₂ O	2,5-3,3	1,1-3,5	0-1
TiO ₂	2,5-3	0,9-3,5	0,3-1
S	0-0,2	0-0,2	0-2

* Dans la laine de roche et de laitier tout le fer est réduit en FeO, mais au cours de l'opération de fibrage, une partie s'oxyde en surface en Fe₂O₃.

Solubilité

- Variable selon la préparation et le pH de la solution.

Dimension des fibres

- Diamètre géométrique moyen : 1,7-3,5 µm. Le diamètre minimum détectable est environ 0,2 µm.
- Les longueurs sont de l'ordre du cm voire de quelques cm.
- La fragmentation est transversale.
- Surface BET : 0,105-0,208 m²g⁻¹.

Propriétés physiques et mécaniques

	Laine de laitier	Laine de roche
Température de transition (°C)	760-870	760-870
Indice de réfraction	1,6-1,8	1,6-1,8
Densité (g.cm ⁻³)	2,7-2,9	2,7-2,9
Module d'élasticité (GPa)	48-76	55-62
Particule non fibreuses (w %)	30-50	20-50
T de dévitrification (°C)	825-950	725-900

Emplois

- Environ 60-70 % de la laine de laitier aux États-Unis est utilisée pour des isolations acoustiques de plafond
- Ce sont également des renforcements de produits bitumineux.

Tonnages de fabrication

Owens Corning Products (production des 3 sites de Grande-Bretagne)	85 000 T/an
Rockwool Ltd	70 000 T/an
Gyproc Insulation Ltd	20 000 T/an
Supraglass Ltd, Armstrong World Industries Ltd	22 000 T/an
FILMM (1993) (Eurocoustic, Isover St-Gobain, Rockwool)	222 000 T/an ou 2 800 000 m ³

● LAINE D'ISOLATION : LAINE DE VERRE

Élaboration

Le mélange : sable, carbonate de sodium, dolomite, carbonate de calcium, sulfate de sodium, nitrate de sodium, après fusion, est jeté dans une « machine à filer tournante » (*rotary process*) et, par centrifugation, les fibres sont expulsées avec soufflage d'air ce qui forme un voile de fibres.

C'est à la sortie que les fibres reçoivent une projection de liant (*binder*) qui est en général une résine phénolique avec une huile minérale. Les liants peuvent constituer jusqu'à 25 % en poids. D'autres ajouts à la formulation peuvent être faits : résines mélamine, silicones, agents antistatiques, agents mouillants, stabilisants... La quantité de produits liants peut être analysée par perte de poids après calcination à 550 °C appelée LOI (*loss on ignition*).

Puis le produit est séché, refroidi et coupé aux dimensions avant emballage. Les chutes sont rassemblées et constituent la laine libre (*loose wool*).

Analyse

Analyse des laines de type MMVF 10, MMVF 11, exprimée en pourcentages pondéraux d'oxydes.

SiO ₂	55-70	Al ₂ O ₃	0-7	B ₂ O ₃	3-12
Na ₂ O	13-18	K ₂ O	0-2,5		
MgO	0-5	CaO	5-13		
TiO ₂	0-0,5	Fe ₂ O ₃	0,1-0,5	BaO	0-3

Solubilité

- L'indice K_{NB} est > 18. Les indices K_i sont variables selon les préparations, ceux des laines de verre « modernes » pouvant s'approcher de 40.
- Coefficient de dissolution de Scholze et Conradt : entre 6 et 30 ng.cm².h⁻¹, à pH 7,4.
- Biopersistance : variable ; les formes les plus récentes sont très solubles et peu biopersistantes.
- Relativement insolubles dans les acides et les bases concentrés

Dimensions des fibres

- Diamètre moyen selon les fabricants : microscope optique : 2,4-8,1 µm
microscope électronique : 3,3-7,9 µm

Propriétés physiques

- Point de ramollissement (°C) : 650-700.
- Indice de réfraction : 1,51-1,54.
- Densité (g.cm⁻³) : 2,4-2,55.
- Module d'élasticité (GPa) : 55-62.

Emplois

- 60 à 70 % servent de matériau d'isolation thermique dans les bâtiments. En Grande-Bretagne, 25 % sont exportés pour usages domestiques.
- Matériau d'isolation phonique.
- Tuiles de toiture.
- Matériaux horticoles.
- Renforcement de composites.

Tonnages de fabrication

• Grande-Bretagne (1996)	
— Owens Corning Building Products (3 sites)	85 000 T/an
— Gyproc	20 000 T/an
— Supraglass Ltd	22 000 T/an
• Production européenne	1 200 000 T/an

FIBRES DE VERRE À USAGES SPÉCIAUX

Description générale

En raison des usages auxquels elles sont destinées, des fibres de verre avec des compositions chimiques spécifiques et des diamètres particulièrement faibles ont été conçues. Bien que fabriquées selon les mêmes procédés que ceux utilisés pour les laines d'isolation plus épaisses, les procédures de production ont dû être adaptées à ce type de fibres. De même que leur composition chimique, les agents liants utilisés pour les rendre plus cohérentes entre-elles peuvent être différentes des laines de verre d'isolation typique.

A noter que la dénomination microfibre est une marque déposée de la Société Johns-Manville. Ces fibres sont souvent désignées par un numéro de code suivant les références : J-M ou E-F, ou bien selon le code NRL (Naval Research Laboratory) :

Code NRL	B	A	AA	AAA	AAAA
Diamètre moyen des fibres (µm)	2,6-3,8	1,6-2,6	0,75-1,6	0,5-0,75	0,2-0,5

Analyse chimique

Il faut être attentif au fait que sous un même code (J-M ou E-F), on peut trouver des verres de composition chimique très différentes. Ceci représente un risque de confusion pour l'interprétation des essais in vivo ou in vitro qui ont pu être réalisés avec ces diverses fibres.

Types de verre et diamètres des microfibres

Code J-M	Type de verre	Diamètre des fibres (µm)
90	475	0,26
100	475	0,32
102	475, 753	0,40
104	475, 753, E	0,50
106	475, 753, E	0,65
206	475, 753	0,75
108A	475, 753	1,00
108B	475, 753, E	1,80
110	475, 753	2,70
BX	475, 753	2,90
210	475, 753	3,00
112	475	4,00
212	475	4,10
CX	475, 753	5,50

Code EF	Type de verre	Diamètre des fibres (µm)
700	B	0,32
702	B	0,40
704	B	0,50
706	B, M	0,60
508, 708	M, B	0,80
509	B	1,60
510	B	2,30
410	M	2,50

Code EF	Type de verre	Diamètre des fibres (µm)
610, 710	M, B	2,60
411	M	3,00
612	M	3,70
712	M, B	3,90
413	M	4,30
716	M, B	5,20
717	M, B	6,10
719	M, B	8,50

Solubilité

Les solubilités de ces fibres sont identiques à celles des laines de verre de même composition chimique.

Dimension

Ce sont essentiellement des fibres dont le diamètre est inférieur à 3 µm pouvant aller jusqu'à 0,01 µm. Les plus grosses (E-F-719) peuvent atteindre 8,5 µm.

Composition chimique des fibres à usages spéciaux (poids en pourcentage)

Oxide	753	M	E	475	B	363	Silice
SiO ₂	62-65	60-69	54-55	57-58	59-65	58-59	99,5-100
Al ₂ O ₃	3-5	3-6	14-15	5-6	3-7	5	
B ₂ O ₃	5-6	4-6	7-8	10-11	8-11	7-8	7-8
K ₂ O	0-1	0,5-3	0-0,2	2-3	1-3,5	14-15	
Na ₂ O	14-16	8-12	0-0,6	10-11	8-11	7-8	0-0,5
MgO	2-3	2,5-4,5	0,3-3	0-0,5	0-2		
CaO	5-6	5-7	18-21	2-3	2-4	0-0,2	
BaO	0-0,2	0,2		5	2,5-5,5		
TiO ₂	0-0,1	0-0,1	0,5-0,6	0-0,1		8	
ZrO ₂						4	
Fe ₂ O ₃	0-0,1	0-0,2	0,2-0,4	0-0,1	0-0,1	0-0,1	
F ₂	0-1	0-1	0-1		0-1	2	
ZnO				4	0-4,5		

Propriétés physiques et mécaniques

Propriétés physiques des verres à usages spéciaux

	753	M	E	475	B	363	Silice
Point de ramollissement (°C)	675	670-700	850	650	650-800	650	
Densité (g/cm ³)	2,5	2,5	2,6	2,4	2,4-2,6	2,5	2,2
Particules non fibreuses ou <i>Shot</i>	Minimal	Minimal	Minimal	Minimal	Minimal	Minimal	Minimal
Température de dévitrification (°C)			800				1 000
Température max. d'utilisation (°C)	500	500	600	500	500		1 100

Utilisation

Elles sont utilisées comme isolants (thermique et acoustique) dans l'industrie aéronautique (fuselage, moteur) et aérospatiale (navette spatiale) ; elles sont alors associées à de la silicone. Les fibres formées de borosilicates résistant aux acides servent à faire des parois de séparation pour les batteries. Dans le cas de leur utilisation en tant que filtre (air ou liquide), le contenu en résines ou en huile, en tant qu'agents liants est particulièrement spécifique. Lorsqu'elles sont utilisées pour filtrer l'air des chambres blanches, ces fibres sont capables d'arrêter des particules de l'ordre de 0,025 μm de diamètre.

FIBRES CÉRAMIQUES RÉFRACTAIRES (FCR)

Description générale

Fabriquées depuis les années 1950, ce sont des silicates d'aluminium utilisés principalement pour leurs propriétés d'isolation thermique au-dessus de 1 000 °C. L'adjonction de zirconium augmente le caractère réfractaire. Elles sont coûteuses et difficiles à manufacturer. À côté des FCR, on trouve toute une gamme de produits fibres céramiques de synthèse. Certains sont vitreux, d'autres cristallisés. Ainsi, on les classe en plusieurs catégories :

- des fibres d'alumine polycristallines (Saffil ; Nextel),
- des *whiskers* monocristallins,
- des fibres textiles en filaments continus.

Une autre variété de fibres réfractaires constituées de silicates de calcium et de magnésium, est utilisable jusqu'à un peu plus de 1 000 °C et peut être rattachée aux FCR.

Élaboration

On opère par fusion de kaolinite ou d'un mélange de silice et d'alumine. D'autres oxydes comme la zircone ou des oxydes de bore ou de titane sont ajoutés pour modifier la température d'utilisation maximale des produits.

Le fibrage s'opère selon deux principes :

- soufflage dans un courant d'air d'un filet de liquide (*blowing process*),
- « tirage-filage » de gouttes de liquide ayant été projetées sur une roue en rotation (*spinning process*).

L'élaboration des fibres en vrac (*bulk*) puis la confection de nappes de fibres non tissées (*blankets*) constituent la production primaire de FCR. Ces matériaux peuvent être vendus directement à un utilisateur ou à une société d'installation/ingénierie pour emploi tel quel. En aval des produits dérivés, de haute valeur ajoutée, peuvent être élaborés à partir des fibres et des nappes lors de retraitement.

Analyse chimique

On distingue trois catégories de FCR :

- les fibres contenant les impuretés de la kaolinite,
- les fibres à base de silice et d'alumine de haute pureté,
- les fibres à base de silice et d'alumine avec ajout de zircone,

Parfois des additifs de nature confidentielle sont ajoutés. Les analyses sont les suivantes (données ECFIA) exprimées en pourcentages pondéraux d'oxydes :

	Base kaolinite	Silico-aluminate	Silico-aluminate + zircone
SiO ₂	49,5-53,5	48,5-54,0	47,5-50,0
Al ₂ O ₃	43,5-47,0	45,5-50,5	35,0-36,0
Na ₂ O	0,5	0,2	< 0,3
TiO ₂	2,0	0,02	0,04
ZrO ₂	0,1	0,2	15-17
Fe ₂ O ₃	1,0	< 0,2	< 0,05

NB : Les teneurs en K₂O, MgO, CaO et Cr₂O₃ sont inférieures à 0,1 %.

Solubilité

- Faible dans l'eau et dans les milieux biologiques simulés.

Dimensions

Macroscopiquement ce sont des masses blanches légères, d'aspect cotonneux constituées d'un agrégat de fibres sans orientations particulières.

Les procédés de fabrication conduisent tous à des fibres présentant toute une gamme de longueurs (quelques micromètres à plusieurs cm) avec parfois des étranglements. Des particules non fibreuses (*shot*) sont fabriquées de manière inévitable et mélangées aux fibres, parfois jusqu'à 40 à 60 % en poids du matériau, mais affectent peu les performances thermiques du matériau.

Les diamètres en moyenne géométrique pondérée par la longueur varient de 1 à 3 μm .

La fragmentation se fait transversalement en fibres plus courtes.

Propriétés physiques et mécaniques

- Point de ramollissement ($^{\circ}\text{C}$) : 1 740-1 800.
- Indice de réfraction : 1,55-1,57.
- Densité (g.cm^{-3}) : 2,6-2,7.
- Module d'élasticité (GPa) : 70-110.
- Particule non fibreuses (*shot*) (pds en %) : 40-60.

Faible conductivité thermique et très faible capacité calorifique conduisant à des économies d'énergie, flexibilité et aptitude à la mise en forme sont les propriétés qui distinguent les FCR des matériaux isolants plus traditionnels.

Utilisation

Les applications sont, pour plus des trois-quarts industrielles et il est souhaitable de réduire les utilisations domestiques pour limiter le risque de dissémination des FCR. On les utilise en vrac, sous forme de feutre ou de papier/carton (en nappes, plaques, pièces de forme) ou sous forme textile comme :

- garnitures pour isolation thermique de fours industriels ou de haut-fourneaux (50 % du marché) sous forme de nappes de fibres ou d'éléments modulaires,
- isolation thermique d'appareils de chauffage industriels ou domestiques (*appliances*) par des FCR moulées (20 % du marché),
- métallurgie : garnitures de moules recevant du métal fondu (10 % du marché),
- automobile : applications diverses (5 % du marché),
- protection incendie (5 % du marché),
- isolation industrielle en général (10 % du marché).

Production

La production mondiale de FCR est d'environ 160 000 T/an. Taux de croissance depuis les années 1950 : 10 à 15 % par an mais, depuis les années 1990 en Europe, ce taux s'est stabilisé à 4-5 % par an.

En Europe, un millier d'employés sont répartis dans les entreprises : Kerlane et Carboendum (groupe St-Gobain), Thermal Ceramics (groupe Morgan Crucible) et la société Rath. Depuis 1979, ces sociétés ont coordonné leurs actions en matière d'hygiène et de sécurité dans le cadre de l'ECFIA (European Ceramic Fibres Industry Association).

Les principales usines sont localisées en Grande-Bretagne, Allemagne, France, Italie (et accessoirement, Autriche et Hongrie). En 1993 les parts de marché étaient :

- Thermal Ceramics : 35 %.
- Carborendum : 29 %.
- Kerlane : 21 %.
- Rath : 5 %.
- Divers : 10 %.

WOLLASTONITE

Description générale

La wollastonite, dédiée au chimiste et minéralogiste anglais W.H. Wollaston, est un métasilicate de calcium aciculaire de formule théorique CaSiO_3 . La wollastonite, de structure proche des pyroxènes, est constituée de chaînes infinies de tétraèdres SiO_4 rattachés par leurs sommets et d'atomes de calcium en coordinence octaédrique. C'est un produit cristallisé.

Élaboration

Une partie se trouve à l'état naturel ; la plupart des gisements appartiennent à la famille des skarns. Ils se sont formés dans des calcaires, par métamorphisme de contact au voisinage d'intrusions granitiques. Selon les cas, le minerai tout-venant renferme de 18 à 97 % de wollastonite. Les exploitations minières, à ciel ouvert ou souterraines, livrent le minerai tel quel ou parfois trié à la main. Les qualités les plus pures sont obtenues après broyage, par criblage par séparation magnétique ou parfois par flottation.

La wollastonite de synthèse, fabriquée en particulier en Belgique, au Brésil ou en Allemagne, joue un certain rôle pour les applications exigeant un produit de grande pureté.

Analyse chimique

Du fait de la présence, dans les produits naturels d'impuretés minérales (principalement grenat ou quartz) et de certaines substitutions dans le réseau de la wollastonite, la composition n'est pas celle du minéral pur (SiO_2 : 51,7 % ; CaO : 48,3 %). La teneur en fer définit des wollastonites de différents grades.

Composition chimique de wollastonites naturelles commercialisées, exprimée en pourcentages pondéraux d'oxydes

Constituant	Finlande	USA	Kenya
SiO_2	52	51	55
CaO	45	47	42
Al_2O_3	0,4	0,3	0,1
Fe_2O_3	0,2	0,6	0,07

Solubilité

La wollastonite est chimiquement inerte, mais elle peut être décomposée par les acides concentrés.

Dimensions

Les caractéristiques particulières de clivage de la wollastonite expliquent l'apparition, au broyage du minerai naturel, de particules aciculaires ou en forme de lattes, présentant des degrés d'allongement (rapport longueur/largeur moyenne) variables de 7/1 ou 8/1 et ont un diamètre moyen de 3,5 μm . Après broyage en poudre pour les céramiques, les rapports sont de 3/1 à 5/1. En remplacement des amiantes pour renforcer les composés polymères thermoplastiques, on peut avoir des rapports de 15/1 à 20/1.

Des études morphologiques portant sur les poussières prélevées, respectivement, lors du broyage du minerai et de l'ensachage du produit commercialisé, donnent comme dimensions moyennes respectivement : longueur 2 et 4 μm et diamètre 0,8 et 0,4 μm .

Propriétés physiques

- Couleur : blanc brillant, parfois gris, brunâtre ou verdâtre.
- Dureté : 4,5 à 5 sur l'échelle de Mohs.
- Densité : 2,87 à 3,09.
- Température de fusion (°C) : 1 540.
- Température d'inversion en pseudowollastonite (°C) : 1 120.
- Force de traction (Mpa) : 540.

Emplois

Il existe deux catégories d'utilisation de la wollastonite, selon le degré d'allongement des particules : celles dans lesquelles on met à profit le caractère fibreux, et celles pour lesquelles prime la pureté chimique.

La wollastonite en fibres courtes, qui a été finement broyée est utilisée en métallurgie (12 à 15 %) et, surtout quand elle est suffisamment pure, dans l'industrie céramique (40 à 45 %).

La wollastonite en aiguilles longues (degré d'allongement de 10/1 à 20/1) est utilisée en substitution de l'amiante (20-25 %), comme renfort dans les plastiques et le caoutchouc (19-25 %) et comme charge dans les peintures (2-5 %) auxquelles elle confère brillance et durabilité.

En substitution à l'amiante, elle est surtout utilisée dans la construction pour la fabrication de matériaux d'isolation (fibrociment, plaques d'isolation thermique, revêtements muraux résistants au feu...) et dans la formulation des produits de friction utilisés dans les dispositifs de freinage.

Dans les plastiques thermoplastiques ou thermodurcissables, la wollastonite est préférée à d'autres charges minérales comme le talc, le mica ou le verre finement broyé, pour son faible prix, ses propriétés de renforcement mécanique, sa stabilité, sa conductivité thermique.

CELLULOSE

Description générale

Elle est un constituant des pulpes de bois, des fibres végétales, parfois de fibres animales, mais essentiellement de fibres de bois. Ces bois peuvent être des conifères, bois tendres, et des bois durs à feuilles caduques.

Obtention

L'extraction d'une fibre de cellulose de bonne qualité nécessite d'éliminer la lignine, l'hémicellulose, les résines organiques, les graisses et les cires. Ceci nécessite une réduction mécanique en pulpe, par broyage par attrition, puis les copeaux sont chauffés avant d'être mis en fibres, et un traitement avec une solution de sulfite de sodium élimine la lignine. Les traitements doivent être menés avec le minimum de distorsions mécaniques pour éviter d'abîmer la texture fibreuse. Des traitements complémentaires pour éliminer les impuretés, blanchir la fibre, puis la laver et la sécher complètent ces préparations. Pour certains usages, fabrication de papier, bâtiment, les fibres doivent être défibrillées, ce qui nécessite des traitements complémentaires.

Solubilité

Les fibres de cellulose sont très biopersistantes ; ainsi, le Ki estimé est largement inférieur à celui de l'amiante.

Dimensions

Les diamètres varient de 15 à 30 μm selon les origines et la préparation.

Propriétés physiques

- Densité : 1,5 à 0,5 selon les origines.
- Module d'élasticité (GPa) : 3 à 36 selon l'origine.

On peut noter que la résistance à la traction de la cellulose (300 à 500 MPa) est de 6 à 10 fois inférieure à celle du chrysotile (3 000 MPa). Sa densité étant plus faible, il faudra un volume supérieur de cellulose pour une quantité équivalente en poids (70 % en plus). Par contre elle se disperse mieux que l'amiante dans les milieux alcalins des ciments, d'où son usage intéressant comme produit de renforcement.

La fibre de cellulose est inflammable, et doit être mélangée avec des produits minéraux comme des micas ou des vermiculites, pour la rendre ininflammable. Elle se dégrade dès 100 °C, en se dépolymérisant. Malgré tout, dans l'air, la cellulose pure est stable jusqu'à 300 °C, elle brûle à 330 °C et s'embrase vers 380 °C. Avec l'ajout de borate de sodium ou de chlorure ou de phosphate, on peut retarder cet embrasement.

Emplois

La majeure partie de la cellulose est employée pour la papeterie et l'emballage. La cellulose est aussi employée dans la fabrication des rayonnés synthétiques (acétate de cellulose, viscose).

En Australie, des produits de renforcement sans amiante et à base de cellulose ont été mis au point, de même qu'en Grande-Bretagne dans le fibrociment.

Production

Les principaux producteurs sont les États-Unis et le Canada, ainsi que les pays nordiques (Finlande, Norvège et Suède) et l'Amérique latine, qui sont les pays riches en forêts.

L'utilisation comme substitut à l'amiante est limitée au ciment, les plus grands consommateurs étant l'Australie et le Japon.

FIBRES ORGANIQUES SYNTHÉTIQUES

Description générale

Ce groupe est très varié. Les produits les plus répandus sont des fibres polypropylènes (PP), polyvinylalcool (PVA), polyéthylènes (PE), les polyamides (PA) et les polyacrylonitriles (PAN). Les dérivés aromatiques des polyamides (PAM) représentent un groupe à hautes performances ; ils comprennent les nylons et les aramides. Très proches se trouvent les fibres polyimides (polybenzimidazole : PBI) ; enfin, d'autres produits moins fréquents comme les polyesters (PE) et les polytétrafluoroéthylènes (PTFE).

Propriétés physiques et mécaniques

Ces fibres ont en général un diamètre supérieur à 10 µm. Cependant, les fibres de polyaramides sont associées à des fibrilles beaucoup plus fines (de taille alvéolaire) qu'elles peuvent libérer, en particulier en cours de préparation.

	Densité	Force de traction (MPa)	Flammabilité	Stabilité thermique	Dégradation thermique
PE (filaments HDPE)	0,96	600		100	130
PE (forte résistance)	0,96	2 580			
PP (filaments)	0,91	580	18,6	100	170
PVA (Vinyon)	1,3			150	220
PAN (Dolan 10)	1,16			150	300
PET (haute résistance)	1,39	860	20,6	200	235
PTFE (Téflon TFE)	2,1	171		200	370
PTFE (Téflon FEP)	2,15	45		200	270
PAM (Kevlar 49)	1,45	2 800	24,5	160/180	425
Polyimide (Kermel)	1,41	510	32,8	300	500
PAM (Nylon 66)	1,41	605	20,1	100/150	265

La stabilité thermique est la température jusqu'à laquelle le produit conserve intact toutes ses propriétés.

La dégradation thermique correspond à la température à laquelle le produit commence à fondre, carboniser ou se décomposer.

Le Kevlar peut éventuellement accumuler des charges électrostatiques en conditions sèches.

Leur biopersistance n'est pas connue ; les protocoles actuellement normalisés ne permettent pas de calculer ce paramètre.

Utilisation

Comme additifs au ciment (fibrociment), les plus intéressants sont les PVA car ils sont hydrophiles mais demandent souvent une association avec des fibres celluloses. Les PP sous forme fibrillaire ont parfois été utilisés.

Pour les applications textiles, diverses formes peuvent être utilisées.

Pour les joints et les scellements, les aramides sont utilisés parfois associés à des graphites ou des PTFE.

En tant que matériau dans des composites, on trouve souvent des aramides, nylon et PE.

Le matériel devant résister à la friction (plaquette de freins) inclut maintenant des aramides.

Production

Les para-aramides sont essentiellement commercialisés par :

- Du Pont (Kevlar).
- Akzo-Nobel (Twaron).

FIBRES DE CARBONE

Description générale

Les fibres de carbone ont des propriétés de résistance et d'élasticité qui sont parfois largement supérieures à celles des amiantes. Elles sont stables à des températures supérieures à 2 500 °C mais peuvent s'oxyder spontanément à l'air à des températures de l'ordre de 500 °C. Elles sont conductrices de l'électricité, ce qui peut s'avérer, selon l'usage, un avantage ou un inconvénient. En fait, leur rôle de substitut aux amiantes n'est que très limité. Leur utilisation, dans des conditions parfois extrêmes (frein d'avion...), peut (mais rarement semble-t-il) provoquer la libération de matériel inhalable.

Préparation

Les fibres de carbone peuvent être préparées à partir de trois sources différentes et selon des procédés différents : 1 – à partir de rayonne ; 2 – à partir de PAN ; 3 – à partir de bitumes de goudron de houille, de four ou de pétrole.

Il existe également une méthode catalytique pour fabriquer des *whiskers* de carbone à partir de méthane ou benzène en phase vapeur, l'agent catalyseur étant être un oxyde de fer. Cette méthode génère des fibres courtes de haute densité aux applications limitées.

Propriétés et utilisation

La résistance à l'étirement est comparable à celle des amiantes ; la densité varie de 1,5 à 2 selon l'origine. Ces fibres conduisent l'électricité et ceci peut être un avantage, dans le cadre de composites, pour faciliter l'élimination ou prévenir l'apparition de charges électrostatiques. Par contre, il s'agit d'un inconvénient rédhibitoire pour leur utilisation dans un environnement électrique.

Les composites en fibres de carbone sont utilisés dans l'industrie aéronautique, en particulier dans les véhicules spatiaux et les missiles. Ils favorisent la rigidité des raquettes de tennis, skis, clubs de golf, cannes à pêche, mâts de voiliers et carrosseries de voitures.

Les plaquettes de frein pour les avions, les voitures de course et les camions, qui doivent supporter des températures particulièrement élevées, sont également une application pour ce type de fibres. Des produits liants, en particulier des résines (toxiques ?) dont il faudra vérifier la libération en cours de production et d'usage, maintiennent la cohérence.

Enfin dans les ciments, leur utilisation est rare mais a trouvé des débouchés dans le cas des usines atomiques, en particulier en raison de la faible innocuité ou durée de vie des isotopes irradiés du carbone.

Ces fibres restent d'un coût très élevé et leur utilisation ne peut s'envisager, pour des raisons économiques, que dans quelques créneaux à très haute valeur ajoutée.