



Chrome

**Synthèse spécifique au secteur d'activité
Agroalimentaire**

I. Description et Composés

II. Origine et Présence dans l'environnement

III. Secteur d'utilisation

IV. Valeurs de référence

V. Substitution et réduction des rejets

Sources :

**- I N E R I S - Données technico-économiques sur
les substances chimiques en France**

- Agence de l'Eau

I. Description et Composés

Le chrome élémentaire est un **métal** gris lustré qui résiste très bien aux agents corrodants ordinaires.

Bien qu'on ait identifié plus de 40 minéraux contenant du chrome, et que le chrome soit parmi les éléments les plus abondants sur terre, il ne se rencontre généralement qu'à l'état de traces (à des concentrations inférieures à $1\,000\ \mu\text{g/g}$) dans le sol et les roches de surface (croûte terrestre). Presque tout le chrome trouvé dans les roches formant la croûte terrestre est trivalent; le minéral le plus important renfermant ce métal est la chromite, FeCr_2O_4 .

Le chrome est présent sous forme de métal mais aussi sous forme **d'Alliages et minerais** (ferrochrome ; Chromel ; Minerai de chromite) ; de Cations (Cr^{2+} ; Cr^{3+} ; Cr^{6+}), d'Anhydrides de l'acide chromique. Le chrome a d'autres composés tels que le chromate de zinc, le chromate de plomb, le sulfochromate de plomb, le rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb...

II. Origine et Présence dans l'environnement

Le chrome se rencontre en petites quantités à l'état naturel dans tous les types de roches et de sols. Il peut être entraîné dans l'atmosphère par mise en suspension de poussières et dans les eaux de surface par ruissellement, altération et érosion des matières du sol.

Les émissions de chrome dans l'environnement se font de manière prépondérante vers le milieu aquatique (environ 94 % des émissions totales en France en 2008).

Le chrome hexavalent est connu comme la forme la plus mobile du chrome dans les milieux terrestres et aquatiques tandis que le chrome (III) n'est généralement pas transporté sur de grandes distances en raison de sa faible solubilité et sa tendance à être absorbé dans la gamme de pH typique pour les sols et les eaux naturelles.

Les concentrations dans les rivières et les lacs sont souvent comprises entre 0,5 et 100 nmol/L tandis que dans le milieu marin, les concentrations sont de l'ordre de 0,1 à 16 nmol/L. Dans les eaux marines, les concentrations en chrome (chrome IV) varient entre 0,09 à 0,12 $\mu\text{g/L}$.

Les principaux apports anthropiques diffus en chrome et ses composés sont les **retombées atmosphériques** ainsi que **l'épandage de boues** de stations d'épuration. En effet, le chrome fait partie des composés toujours détectés (à plus de 90% des cas) en entrée des STEP et en sortie de STEP (traitements secondaires). Néanmoins, pour les STEP possédant un traitement tertiaire, le chrome n'est pas détecté dans plus de 90% des cas (il est donc éliminé vers les boues de ces stations).

Les émissions diffuses agricoles sont dues aux **engrais minéraux** représentant 42 % des rejets de chrome sur les sols agricoles. Ces rejets sont principalement dus aux engrais phosphates qui contiennent des impuretés (cadmium, chrome,...) présentes de façon naturelle dans les matières premières (phosphates) dont ils sont issus.

Les **déjections animales**, quant à elles, correspondent à environ 37 % des sources de chrome sur les sols agricoles. Celles-ci représentent les plus gros tonnages épandus sur les sols agricoles (près de 300 millions de tonnes de matière brute). L'origine du Chrome est dans ce cas la complémentation en phosphore de l'alimentation qui peut apporter du chrome présent naturellement sous la forme d'impuretés dans les matières premières.

Enfin, les **amendements calciques et magnésiens** correspondent à 5% des rejets de chrome sur les sols agricoles.

III. Secteur d'utilisation

*Le chrome entre dans la composition d'**aciers** spéciaux et d'**alliages réfractaires**. Il améliore la dureté des métaux et leur résistance à la corrosion. Ils sont d'autant plus résistants que leur concentration en chrome est élevée.

Les matériaux réfractaires sont les briques et blocs en magnésite de chrome, les granules chromifères ou contenant de la chromite. Ils sont utilisés pour l'habillage intérieur des **chaudières et fours fonctionnant à haute température**.

*Le chrome est utilisé dans la fabrication des **couvercles de boîtes de conserve**. Il existe une application spécifique pour le revêtement de fer noir : Le trioxyde de chrome est utilisé pour le revêtement de l'acier pour emballage (cannettes, conserves, boîtes) : il s'agit de fer étame (ou fer-blanc) recouvert d'une couche de chrome.

Le Fer chrome (ou ECCS: Electrolytic Chromium/oxide Coated Steel ou TFS: Tin Free Steel), est obtenu par chromage dur. L'ECCS est une alternative au traditionnel fer-blanc (ou fer étame) qui est développé pour ses avantages en termes de coûts et de meilleure adhérence des vernis. Toutefois, l'ECCS ne peut être soudé, ce qui limite son domaine d'application à certains fonds de boîte de conserve, aux couvercles à « ouverture facile », à certains emballages d'une seule pièce emboutie (certaines boissons), et à des couvercles de fermeture simples.

*Le Chrome est utilisé dans la fabrication de la **vitamine K** (dichromate de sodium). Les vitamines K1 et K3 sont principalement utilisées dans l'**alimentation animale** et dans les produits pharmaceutiques.

*On trouve du Chrome dans les **systèmes de refroidissement** : le dichromate de sodium est utilisé en tant qu'inhibiteur de corrosion dans les systèmes de refroidissement de bords en verre.

IV. Valeurs de référence

Eaux

*Le chrome et ses composés fait partie des substances polluantes spécifiques caractéristiques du bon état écologique des eaux. Le chrome n'est pas mentionné dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau, mais fait partie de la liste II de la Directive 2006/11, et est retenu au titre du programme d'action national.

A ce titre, l'objectif de réduction des rejets de Chrome dans l'eau est de 10% à échéance 2015.

ne sont.

*La Norme de qualité environnementale provisoire (**NQE**) du Chrome est de 3.4 µg/L en eaux douces de surface et en eaux côtières et de transition.

*Le seuil de rejets du Chrome et ses composés dans l'eau pour la déclaration **GEREP** est de 50 kg/an ou 20g/jour. Néanmoins, l'arrêté du 31 janvier 2008 distingue les rejets en chrome hexavalent avec des valeurs seuils spécifiques : 30 kg/an dans l'eau

*L'**arrêté du 2 février 1998** indique les valeurs limites d'émissions suivantes : pollution des eaux superficielles si le rejet de chrome hexavalent et composés dépasse 1 g/j, la valeur limite de concentration est de 0,1 mg/l, si le rejet de chrome et composés dépasse 5 g/j, la valeur limite de concentration est de 0,5 mg/l.

*La **note ministérielle RSDE du 27/04/2011** fixe les seuils suivants :

-Flux de la colonne A de l'annexe I fixe une valeur de 200g/j au-delà de laquelle une surveillance trimestrielle est à prévoir.

-le flux de la colonne B de l'annexe I fixe une valeur de 500g/j au-delà de laquelle une réflexion sur les possibilités de réductions des émissions est à engager.

Alimentaire

*La directive 2008/128/CE établit des critères de pureté spécifiques pour les colorants pouvant être utilisés dans les denrées alimentaires. Le E 170 carbonate de calcium ne peut contenir plus de 100 mg de Sb, Cu, Cr, Zn, Ba /kg, seuls ou en association ; le E 172 oxydes de fer et hydroxydes de fer ne peut contenir plus de 100 mg de Cr /kg a dissolution complète.

*La directive 2008/84/CE de la Commission du 27 août 2008 établit les critères de pureté spécifiques pour les additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants et notamment :

- E 555 silicate alumino-potassique : pas plus de 100 mg/kg de chrome,
- E 912 esters de l'acide montanique : pas plus de 3 mg/kg de chrome,
- E 914 cire de polyéthylène oxydée : pas plus de 5 mg/kg de chrome.

*Le **décret n°98-638** du 20/07/98 relatif a la prise en compte des exigences liées à l'environnement dans la conception et la fabrication des **emballages** indique que : la somme des niveaux de concentration en plomb, cadmium, mercure et chrome hexavalent présents dans l'emballage ou dans ses éléments ne devra pas dépasser 100 ppm en masse.

Ces niveaux de concentration ne s'appliquent pas aux emballages composés entièrement de verre cristal qui respectent la norme homologuée NF B 30-004.

V. Substitution et réduction des rejets

Des mesures peuvent être mises en place pour réduire les émissions de chrome, en particulier sous ses formes hexavalentes, soit par **traitement des effluents** soit par **réduction à la source**.

Les rejets indirects dans l'eau semblent être en baisse constante depuis 2005 soit grâce à une amélioration du traitement ou de la maîtrise des effluents, soit une cession d'activité ou un changement de process.

S'il est impossible de substituer le chrome ou de mettre en place des procédés alternatifs, le traitement des effluents industriels ou domestiques peut être une solution (déchromatation au bisulfite, osmose inverse, tour de lavage, filtre).

Les émissions atmosphériques, sous forme de particules ou d'aérosols, peuvent être limitées grâce à des filtres, des cyclones, ou des électrofiltres.

Les déchets solides peuvent être stockés dans des décharges adaptées, pour éviter la lixiviation du chrome VI dans les eaux souterraines.

1. Traitement des effluents

Le traitement des rejets liquides est possible selon des techniques éprouvées :

* il existe un *traitement physico-chimique* est de permettant la séparation de phases : **réduction de Cr(VI) en Cr(III)**, souvent en pH acide avec du bisulfite de sodium, puis **neutralisation** et **précipitation** des sels trivalents (hydroxydes). Le traitement est complété par une **floculation** et une **séparation solide/liquide**.

AVANTAGES

- **Traitement de base (pré-requis)** pour la phase particulaire et les métaux (précipitation en phase de neutralisation), largement répandu
- Bonne reproductibilité des essais laboratoire à l'échelle industrielle
- Simplicité du principe de fonctionnement - Coûts d'investissements modérés
- Possibilités d'introduction de charbon actif en poudre en phase de coagulation, bien que délicate à mettre en œuvre, permettant le cas échéant d'améliorer l'abattement de certaines substances
- Possibilité d'améliorer les performances en utilisant des agents insolubilisant ou chélatants
- Performances très bonnes sur les MES et les métaux mais nécessitant un traitement supplémentaire de finition pour atteindre les niveaux requis
- L'électrocoagulation, procédé dérivé moins répandu, permettrait d'obtenir selon les cas des performances un peu meilleures pour des installations plus compactes

INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- En général inopérant sur les polluants à l'état dissous, sauf cas d'adsorption sur les floccs formés ou sur du charbon actif en poudre
- Production de boues, à déshydrater (éventuellement), et à évacuer
- Conditions de pH pouvant nécessiter une correction des eaux traitées avant rejet ou avant un traitement de finition complémentaire - Conditions de traitement pouvant être antagonistes entre les différents polluants à traiter
- Risques de transfert de pollution (COV) vers l'atmosphère avec l'aéroflottation
- Utilisation de réactifs dangereux (acides, bases)
- Suivi analytique rigoureux et entretien / maintenance réguliers des instruments
- Difficile à maîtriser lorsque la qualité des effluents varie

*On peut traiter les effluents grâce à la technique d'*osmose inverse*. Cette technique permet la réalisation de solutions concentrées en impuretés métalliques pour une élimination ultérieure. Il s'agit de la filtration d'ions au travers d'une membrane semi-perméable sous une pression élevée.

AVANTAGES :

- En théorie ces procédés sont applicables pour l'ensemble des substances dangereuses concernées, les obstacles se situant dans la définition des différents niveaux de traitement au sein d'une même installation (succession des porosités décroissantes), dans le choix des matériaux et dans les taux de conversion volumique pouvant être obtenus
- Adaptation facile en finition d'une filière existante (moyennant mise en place d'une protection par filtration)
- Production d'une eau traitée réutilisable généralement, même pour des usages moins nobles que l'usage initial
- Intérêt économique supplémentaire dans le cas (rare) d'une valorisation de la matière concentrée
- Très bonnes performances épuratoires (rétention totale envisageable) pour les substances concernées mais probablement au prix d'un taux de conversion volumique moyen (déchets liquides à retraiter en quantité importante)
- Qualité de l'eau traitée plutôt stable malgré des variations de la qualité en entrée - Rejet "zéro" envisageable si la réutilisation de l'eau traitée est possible
- Large gamme de matériaux (organiques ou minéraux) et de technologies disponibles (formes des membranes) permettant de s'adapter à la pollution à traiter

INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Sensibilité des membranes (organiques notamment) par rapport à certaines substances ("poisons") se fixant irréversiblement, dénaturant la membrane et dégradant ses performances à terme (d'où l'importance du choix du matériau)
- Sensibilité aux sels et dépôts calciques
- Sensibilité des membranes organiques aux pH extrêmes et aux températures élevées
- Production d'un concentrât (5 à 30% du volume entrant par étage en général) et d'effluents de lavages à retraiter ou à évacuer comme déchet liquide
- Coûts élevés des installations en investissement et en exploitation (gestion des concentrats et effluents de lavages, main d'œuvre et énergie notamment)
- Essais pilotes préalables indispensables (performances, taux de conversion volumique)
- Prépondérance de l'expérience des fabricants pour un type de pollution donnée.

2. Pistes de substitution au chromage dur

Le Chromage dur est un procédé électrolytique qui permet de déposer une couche de chrome métallique. L'objectif est de fournir des propriétés mécaniques anti-frottement, anticorrosion et de dureté au matériau recouvert.

Les principaux procédés alternatifs au chromage dur, tous secteurs d'application confondus, sont les suivants :

**Traitements électrolytiques différents :*

- Composés du chrome III électrolytique. Le projet ECOCHROM a démontré que, s'il n'existe aucun bain universel, et si certaines applications du Cr VI ne sont pas remplaçables par le Cr III, de nombreuses applications industrielles (environ 50% du marché du chromage dur), notamment dans les PME pour des pièces classiques et de formes simples, sont attendues. Le remplacement par le Cr III permettra dans ce cas de substantielles réductions de cout par rapport au Chrome VI (notamment du fait d'importantes économies d'énergie) ;
- Bains électrolytiques associant le nickel et d'autres composés : Nickel/Tungstène/Bore, Nickel/Tungstène/Silicones/Carbures, Etain/Nickel, Nickel/Fer/Cobalt, Nickel/Tungsten/Cobalt
- Dépôt électrolytique sans nickel (étain/cobalt ; cobalt/phosphore).

**Traitements chimiques (réaction chimique sans électrolyse) :*

- « Nickel chimique » Il s'agit de l'association de Nickel avec l'un des composés suivants : tungstène, bore, diamant synthétique, Phosphore, PTFE.
- Dépôt chimique en phase vapeur (halogénures métalliques ou composés organométalliques).

**Traitements physiques :*

- Physical Vapor Deposition (PVD) : Cette famille de procédés consiste à condenser des vapeurs de céramiques métalliques sur la pièce que l'on place dans une enceinte hermétique (carbures de tungstène, nitrures). Il s'agit d'une technologie mure, largement industrialisée, utilisable sur de nombreux substrats mais qui rencontre des limites pour les pièces de forme complexe et une productivité moindre que le chrome VI électrolytique ;
- Chemical Vapor Deposition (CVD) : Dans ce procédé analogue à la PVD, le matériau déposé possède des propriétés réactives destinées à conférer les propriétés recherchées pour le substrat (dureté, anticorrosion, anti-frottement,...). Les composés utilisés sont métalliques (tungstène, nickel, molybdène, ...)
- Diamond Like Carbon (DLC) : un peu difficile à classer, ce procédé combine CVD et PVD pour déposer au final une couche de carbone dur amorphe.

** Traitements thermiques:*

- Projection/Pulvérisation thermique "High Velocity Oxygenated Fuel (HVOF) flame spraying" . Ce procédé implique la projection à haute température de composés comprenant des combinaisons des métaux suivants : Tungstène, Molybdène, Nickel, Chrome, Bore, Cobalt, Fer... Il s'agit d'un procédé en général automatisé ;
- Pulvérisation thermique plasma. Ce procédé consiste à projeter à très haute température un oxyde de chrome III sur la pièce à traiter.
- Pulvérisation cryogénique ;
- Sherardisation / Diffusion thermique : ce procédé consiste à faire diffuser des matériaux (à base de Zinc, nitrures) dans les couches superficielles d'un support métallique.

* *Traitements thermochimiques :*

- Cémentation : enrichissement en carbone (grâce à une atmosphère gazeuse appropriée) de la surface de certains aciers ;
 - Carbonitruration : procédé analogue mais utilisant un mélange de carbone et d'azote.
 - Nitruration : procédé analogue, mais n'impliquant que de l'azote : le principe est de faire diffuser l'azote dans la pièce et former un film de nitrure de fer à sa surface ;
 - Induction : le chauffage d'un acier par induction permet de lui conférer des propriétés de résistance superficielle.
- Les procédés les plus étudiés et cités comme alternatives potentielles sont le Cr III électrolytique, le Nickel chimique, le PVD et l'HVOF.

Il existe plusieurs alternatives au chromage dur dans le secteur d'activité de *l'Industrie Agroalimentaire*.

Les alternatives à l'application du chromage dur dans le **packaging alimentaire** seraient l'utilisation d'*interphase nanostructurée* (pouvant être disponible fin 2016 et développée dans le cadre d'un projet mondial ECCS pour trouver des solutions permettant une bonne adhérence des vernis, nécessaires pour les propriétés anticorrosion.) ; l'utilisation d'**opercules bicouches Aluminium/Plastique**, ou d'**emballages plastiques** (attention toutefois, les emballages plastiques seraient incompatibles avec les procédés de stérilisation à haute cadence nécessaires chez les firmes agroalimentaires pour les produits saisonniers tels que les fruits et légumes).

Une alternative à l'application du chromage dur pour **les outils de découpe industrielle de viande et de volaille** serait l'utilisation du *procédé CVD* proposé par la société PRAXAIR.

A la place de **moules industriels** en métal il est possible d'utiliser le *procédé DLC* de la société Sulzer Metco.

En résumé, une première alternative au chrome hexavalent dans le chromage dur est le Chrome électrolytique III : s'il ne peut pas remplacer le chrome VI pour toutes les applications, il devrait pouvoir couvrir à terme, dans quelques années, une partie (évaluée à environ 50%) des besoins en traitement de surface. Cette technique, lorsqu'elle fonctionne, est attractive pour les entreprises, car elle permet des économies (faible consommation d'énergie, économie en termes de traitement des rejets et mesures de protection du personnel). De plus, le chrome III est moins toxique aussi bien pour l'environnement que pour l'homme.

En dehors du Chrome III, des combinaisons entre Nickel, Tungstène, Bore, Cobalt, ont permis de trouver des solutions pour des applications, en recherchant les bons dépôts au cas par cas. Dans les applications pour lesquelles les performances du chrome III sont insuffisantes, deux technologies (PVD et HVOF) sont souvent déjà appliquées industriellement. Ces technologies représentent des investissements importants, cependant celles-ci sont de plus en plus utilisées. On notera, toutefois, qu'actuellement, elles sont encore réservées à des pièces à forte valeur ajoutée (domaine de l'aviation par exemple), d'importance stratégique pour une entreprise, et difficile d'accès pour les PME (en raison des coûts de reconversion notamment).

Ces techniques sont encore peu appliquées pour les pièces de forme complexe (petits diamètres, trous), ou pour le traitement de petites pièces de grande série et faible valeur ajoutée (la petite visserie, les petits outils, coutellerie, ouvre-boîtes etc. ... par exemple).

Plusieurs arguments laissent penser que ces techniques possèdent encore un fort potentiel de développement :

- Elles sont encore relativement récentes, et leur développement en Europe a un certain retard par rapport aux USA (où les initiatives prises en premier lieu par l'armée pour substituer le chrome VI ont aujourd'hui des retombées dans l'industrie civile)
- Elles n'ont que peu de limites techniques : les problèmes d'application pour les formes complexes sont contestés par des firmes qui les proposent (la question est alors plutôt un surcout)
- Les informations qualitatives sur le surcout de HVOF sont assez contradictoires (de 2 fois à 10 fois plus cher que le chrome VI selon les personnes interrogées, mais une partie du surcout est compensée par une plus grande durée de vie, et la possibilité de réparer des pièces avec précision sans les endommager).

Enfin, l'opération de chromage dur représente en moyenne une faible part de la valeur d'une pièce : cela signifie que même un surcout de 50% de l'opération de traitement de surface ne représenterait, en moyenne, qu'un faible impact-prix sur la pièce totale.

3. Méthodes de substitution à la Chromatation / Passivation

*Les alternatives disponibles sont basées notamment sur les produits suivants : *Molybdates, Zirconium, cérium, polymères, chrome trivalent,...*

*Les méthodes de substitution visent à remplacer le chrome IV par le chrome III ou à recouvrir la surface de l'aluminium par des produits de nature organo-minérale.

Les produits à base de chrome III sont principalement des bains de sulfate de chrome ou de Nitrate de chrome dans lesquels les pièces en aluminium sont trempées à chaud (60°C).

Des produits à base de sels de l'acide fluotitanique ou fluozirconique et de polymères organiques sont également disponibles sur le marché. Cette substitution est nommée *SAM* : «*self assembling molecules* ». La surface métallique est mise en contact avec la préparation, par trempage ou pulvérisation, suivi d'un séchage.

*L'Oxyde de cérium III est utilisé en mélange avec du peroxyde d'hydrogène pour obtenir une forme oxydée (oxyde de cérium IV) qui se lie à l'aluminium surfacique

Certaines difficultés ponctuelles subsistent, notamment pour les Siloxanes et Zr/Ti fluorides dans les emballages alimentaires.

*Concernant l'utilisation du trioxyde de chrome mais également du dichromate de sodium dans les emballages alimentaires, deux solutions sont considérées comme les plus encourageantes (*Siloxanes et Zr/Ti fluorides*). Les difficultés restant à résoudre sont, outre la prévention de la sulfuration, l'adhérence de vernis et la protection anticorrosion dans des conditions de formage sévères.