

Le produit chimique : un outil courant dans le domaine de la
conservation restauration des biens culturels mais aux risques variés

André PICOT et Nathalie PALMADE – LE DANTEC

Actes du colloque « Conservation-Restauration et Sécurité des personnes », 3-5 février 2010,
Draguignan; (c) tous droits réservés, ISBN 978-2-9531978-1-5.

André Picot, Nathalie Palmade-Le Dantec

Le produit chimique : un outil courant dans le domaine de la conservation-restauration des biens culturels mais aux risques variés

Qu'est ce qu'un produit chimique ? Comment est-il manipulé et rendu utilisable afin d'en optimiser les performances attendues ? Les réponses à ces questions peuvent générer une part de risques plus ou moins importante selon les solvants et les produits eux-mêmes. Cette communication visera la prise en compte de ces risques de façon adaptée par les conservateurs-restauteurs.

André PICOT est ingénieur chimiste et toxicochimiste. Directeur de recherche honoraire à l'Institut de Chimie des Substances naturelles du CNRS, il a créé et dirigé (1989-2001) l'Unité de Prévention du Risque chimique du CNRS et préside l'Association Toxicologie-Chimie. Il a codirigé l'enseignement de toxicologie au Conservatoire national des Arts et Métiers de Paris (1984-2004) puis à l'ATC. Expert honoraire auprès des Agences françaises de Sécurité Sanitaire (AFSSA, AFSSET), il a travaillé en tant qu'expert auprès de l'Union européenne pour la fixation des normes des produits chimiques en milieu de travail (commission SCOEL, 1995-2007).

andre.picot@gmail.com
<http://atctoxicologie.free.fr>

Nathalie PALMADE-LE DANTEC est conservateur-restauteur de peintures de chevalet et consultante en conservation préventive. Elle mène des travaux de recherche en toxicologie depuis 1992 (première publication sur la toxicité à la commission hygiène et sécurité de l'Institut Pasteur, sous la direction d'Henri Michaud, 1992 ; allocation d'études et de recherche sur le remplacement des solvants les plus toxiques au CNRS, sous la direction d'André Picot, 1993-1997) et a organisé et participé à plusieurs projets de formation et de prévention (journée sur la toxicologie dans le cadre de la formation permanente de l'ARAAFU, 1993 ; intervention au colloque « De la prévention des risques et du bon usage des produits et matériaux en restauration du patrimoine », Gembloux, 1998). Elle enseigne aujourd'hui dans ce domaine en formation initiale au département des restaurateurs à l'INP, où elle est depuis 2005 adjointe à la direction des études, chargée de la formation permanente.

nathalie.ledantec@inp.fr
<http://www.inp.fr/>

Mots-clés : prévention ; protection collective ; protection individuelle ; risques chimiques ; toxicité

Introduction : quand l'Homme s'est-il intéressé aux produits chimiques et pour quoi faire ?

Mis à part l'emploi très ancien de produits chimiques pour réaliser des parures rituelles (certainement à base de pigments minéraux comme les ocres), il est probable que les premières utilisations des produits chimiques par l'Homme se situent dans la Préhistoire, dans des œuvres remarquables que l'on peut pour certaines d'entre elles encore admirer.

Elles sont le fait des premiers Homo-Sapiens, arrivés en Europe d'Afrique de l'Est vers 40 000 ans avant notre ère, et qui, 10 000 ans après, commencent dans le sud de la France par exemple à développer l'art des peintures rupestres.

Il en va ainsi des magnifiques chevaux ponctués de la grotte du Pech-Merle, dans la vallée du Lot, qui ont été réalisés il y a plus de 24 000 ans en utilisant principalement un pigment à base de Dioxyde de manganèse (MnO₂). Ce pigment noir, trouvé dans le sol de la grotte, était mis en suspension dans une graisse animale, avant son application sur les parois de la grotte. L'ancêtre de la peinture à l'huile venait certainement d'être inventé !

1. QUELLES PROPRIETES DOIVENT POSSEDER LES PRODUITS CHIMIQUES UTILISES PAR L'HOMME ? L'EXEMPLE DU PIGMENT SELECTIONNE POUR LES PEINTURES DE LA GROTTTE DU PECH-MERLE

Un **pigment** est par nature un **solide**, l'état de la matière le plus organisé, surtout s'il est cristallisé comme dans le cas du Dioxyde de manganèse. Pour être facilement manipulé, ce solide doit être sous forme de fines particules (une poudre). Bien entendu, au cours du temps, il ne doit pas changer d'état et par exemple se sublimer sous forme de gaz (vapeurs), comme pourrait par exemple le faire l'iode (I₂). Pour éviter de changer de couleur, ce pigment doit être stable à la chaleur (thermostable) et à la lumière (photostable).

Autre propriété physicochimique très importante : la **solubilité**. En effet, afin d'être insensible à l'humidité de la grotte, ce pigment doit être totalement insoluble dans l'eau. En revanche, pour le mettre en suspension dans une graisse, il doit posséder une légère liposolubilité.

D'un point de vue chimique, ce pigment ne doit **pas présenter de réactivité** avec les produits chimiques naturellement présents dans la grotte. Ainsi il ne doit pas réagir avec certains constituants de l'air : le Dioxygène (21 %), l'Eau (variable selon le taux d'humidité) mais aussi le Gaz carbonique (CO₂) rejeté par les occupants de la grotte. Dans le cas contraire, il est fort possible que ce pigment pourrait se dégrader et entre autres, changer de couleur.

Il va sans dire que ce pigment ne doit pas servir de nourriture aux organismes vivants peuplant la grotte : des bactéries aux champignons, mais aussi des insectes aux rongeurs.

Reste une condition importante pour que les artistes puissent travailler sans mettre en danger leur santé : il est essentiel que ce pigment ne soit **pas toxique**.

Toutes ces données fondamentales concernent les différentes propriétés d'un produit chimique utilisable comme pigment rupestre (fig. 1).

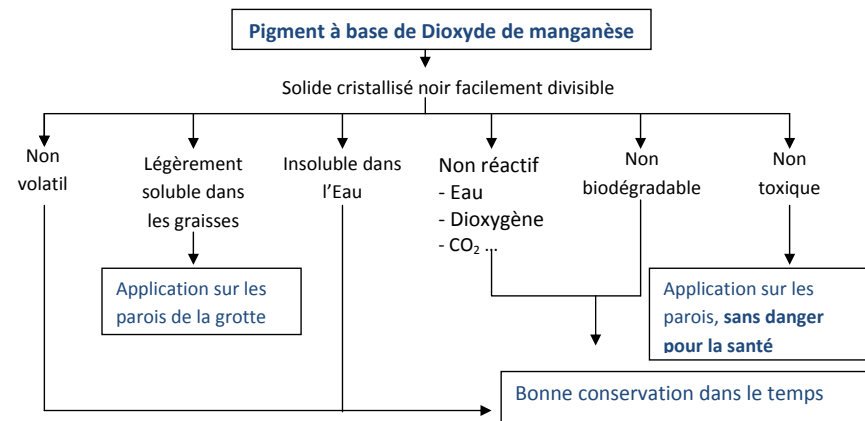


Fig. 1 – Principales propriétés du pigment à base de Dioxyde de manganèse utilisé dans la Grotte du Pech-Merle

L'exemple du pigment de la grotte du Pech-Merle nous apporte beaucoup d'informations quant aux propriétés nécessaires pour qu'un produit chimique soit utilisable pour un usage donné. Mais bien entendu, cela ne nous renseigne pas sur la structure de ce composé.

2. DE QUOI EST FORME UN PRODUIT CHIMIQUE ?

Un produit chimique peut être formé d'entités variées, que l'on va décrire sommairement.

Tout d'abord, l'entité chimique la plus simple se nomme l'**atome**. C'est un élément électriquement neutre, insoluble dans l'eau. Or les êtres vivants sont constitués majoritairement d'eau (de l'ordre de 75% pour l'Homme) et toute la chimie de la vie va se dérouler en milieu aqueux. De ce fait, les atomes qui sont non-réactifs et insolubles dans l'eau ne vont pas interagir avec la matière vivante et ne seront pas dangereux pour la santé. Ainsi l'or (symbole Au) à l'état de poudre (utilisé en dorure) sera sans danger pour les êtres vivants.

La réactivité des atomes est localisée au niveau de leurs **électrons** (petites entités chargées négativement : e^-), qui se positionnent sur la couche électronique la plus éloignée du noyau (entité pesante chargée positivement : H^+).

Si l'on enlève un ou plusieurs électrons de cette couche périphérique, on obtient un ion positif dénommé cation (A^+). En revanche si on ajoute un ou plusieurs électrons sur cette couche, ceci conduit à la formation d'un ion négatif, l'anion (A^-). Comme beaucoup de ces **ions** (cations ou anions) sont solubles dans l'eau (on parle d'hydrosolubilité), ils pourront réagir avec les structures biologiques, ce qui pourra être bénéfique (par exemple en étant indispensable à la vie, comme le sont les éléments essentiels et les oligoéléments) ou néfaste pour les êtres vivants.

L'anion, entité chargée négativement, peut s'associer à un cation, entité chargée positivement, ce qui va conduire par neutralisation des charges électriques à une nouvelle entité neutre : la **molécule**.

Ces différentes possibilités sont résumées ci-dessous (fig. 2) :

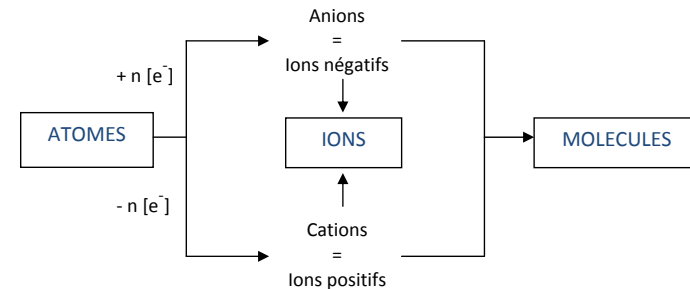


Fig. 2 – Formation des ions et des molécules à partir des atomes

3. QUELLES SONT LES PRINCIPALES PROPRIETES DES PRODUITS CHIMIQUES UTILES POUR PREVENIR LES EFFETS NEFASTES SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT ?

L'exemple du pigment de la grotte du Pech-Merle a mis en évidence qu'un produit chimique pouvait se caractériser par un certain nombre de **propriétés physicochimiques, chimiques et biologiques** (fig. 1), **souvent à l'origine de leur utilisation mais aussi de leur impact sur la santé et sur l'environnement**.

VOLATILITE, INSTABILITE ET INFLAMMABILITE

Ainsi, l'état physique dans lequel se trouve un produit chimique va jouer un rôle essentiel dans la détermination de ses propriétés physicochimiques.

Pour les gaz et les liquides volatils susceptibles de passer à l'état de vapeurs, le critère primordial sera la **volatilité**, qui va leur permettre de pénétrer d'autant plus facilement dans l'organisme par la voie respiratoire. Un cas particulier sera celui des **aérosols** (solides ou liquides très divisés en suspension dans l'air) dans lesquels on trouve des particules ultra-fines comme les nanoparticules (particules de dimension atomique de l'ordre de 10^{-9} , soit un milliardième de mètre).

Dans notre approche, les propriétés physicochimiques et chimiques qui vont nous concerner seront en tout premier lieu l'**instabilité**, un produit instable pouvant disparaître par explosion soit spontanément (monomères brusquement polymérisés), soit par activation par la chaleur, la lumière ou en présence d'impuretés (traces de métaux, peroxydes...).

L'**inflammabilité** sera surtout importante, en relation avec la volatilité, pour les solvants organiques comme les Hydrocarbures, les Éther-oxydes, les Alcools, les Cétones et les Esters, en particulier ceux de faible poids moléculaire.

Le schéma suivant (fig. 3) regroupe ces données concernant la volatilité et l'inflammabilité :

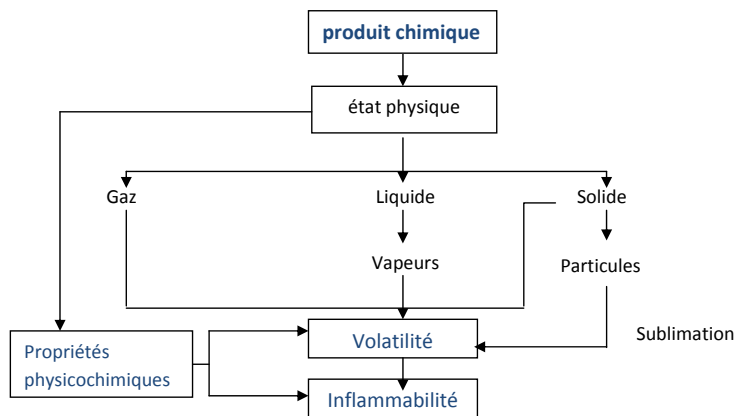


Fig. 3 – Rôle de l'état physique dans la volatilité et l'inflammabilité

SOLUBILITE

Autre critère important parmi les propriétés physicochimiques des produits chimiques : la **solubilité**.

Beaucoup de produits chimiques, surtout parmi les produits minéraux (les Acides, les Bases, de nombreux Sels...) mais aussi certains produits organiques (Alcools, Acides carboxyliques, de faible poids moléculaire...) sont solubles dans l'eau, c'est-à-dire **hydrosolubles**.

D'autres produits, moins nombreux, concernant surtout les composés organiques et quelques composés minéraux (comme le mercure, des composés du carbone inorganique comme le Tétrachlorure de carbone, le Disulfure de carbone...) sont **liposolubles**, c'est-à-dire solubles dans les graisses.

Le plus souvent la solubilité des produits chimiques se partagera entre l'eau et les graisses et peut se quantifier grâce à la détermination d'un coefficient de partage entre ces deux milieux :

$$\text{Coefficient de partage} = \frac{\text{Pourcentage soluble dans les lipides}}{\text{Pourcentage soluble dans l'eau}}$$

Ce coefficient de partage va jouer un rôle important dans la répartition des produits chimiques qui auront pénétré dans l'organisme. Un certain nombre de produits chimiques ne seront ni solubles dans l'eau, ni dans les lipides et ils seront considérés comme **insolubles**.

Ce n'est pas parce qu'un produit chimique est insoluble qu'il ne pourra pas pénétrer dans l'organisme. Il pourra le faire grâce à des cellules phagocytaires (cellules capables de capturer des entités étrangères à l'organisme) comme les macrophages (globules blancs dénommés monocytes qui ont quitté la circulation sanguine) qui dans le tractus pulmonaire permettront l'absorption de ces composés.

Par ailleurs, cette insolubilité n'empêchera pas le composé chimique d'être toxique, comme on peut l'observer avec la silice cristalline (Quartz), qui contamine beaucoup de minéraux et qui à long terme peut conduire à une silicose pouvant évoluer vers un cancer bronchique.

Les principales formes de solubilité sont résumées sur le schéma suivant (fig. 4) :

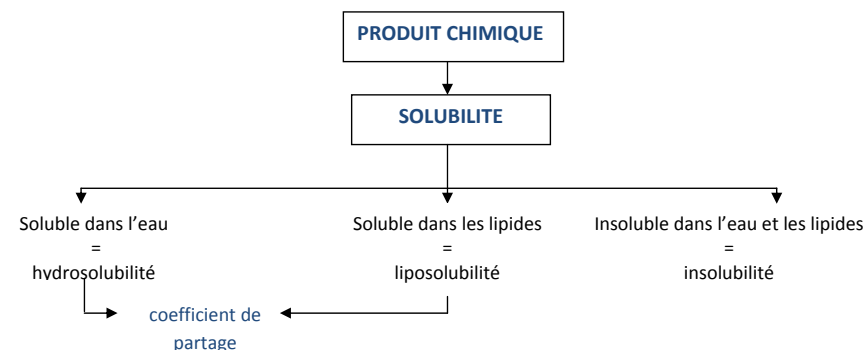


Fig. 4 – Principaux types de solubilité des produits chimiques

REACTIVITE

Pour une majorité de produits chimiques, leurs caractéristiques s'expriment grâce à leur **réactivité**, c'est-à-dire par leur capacité à réagir, parfois sur eux-mêmes (comme le font les Monomères qui se polymérisent), mais surtout entre eux.

Ces interactions peuvent être violentes et déclencher une explosion, souvent associée à un incendie (produits incompatibles). En général, il est possible de contrôler cette réactivité, par exemple en diminuant les quantités de produits mises en jeu ou en abaissant la température.

Étant sur Terre, deux éléments devront toujours être pris en considération, car très souvent omniprésents : ce sont l'Eau (H₂O, parfois sous forme d'humidité) et le Dioxygène (O₂) présent à 21 % dans l'air. À titre d'exemple, la dilution dans l'eau d'acides minéraux concentrés (H₂SO₄, HClO₄, HNO₃, HCl...) nécessitera d'opérer impérativement en versant l'acide concentré dans l'eau refroidie et non l'inverse. En effet l'exothermicité de la réaction peut entraîner des projections très agressives pour les yeux et la peau. Ce type d'opération nécessite des

protections individuelles très efficaces : lunettes de protection avec coques latérales, gants résistants aux acides concentrés...

Un certain nombre d'autres produits, surtout minéraux, réagissent avec violence avec l'eau. C'est le cas des Halogénures, comme le Trichlorure d'aluminium (AlCl₃), les dérivés chlorés ou bromés du Phosphore, du Soufre, du Bore...

Plus rarement, certains produits se combinent avec violence avec le Dioxygène (présent dans l'air ou libéré par certains composés oxydants comme le Peroxyde d'hydrogène ou Eau oxygénée : H₂O₂), entraînant souvent un incendie. La Phosphine (PH₃), utilisée pour la désinsectisation, réagit violemment avec le Dioxygène en s'enflammant avec libération de gaz toxiques.

L'impact des produits chimiques sur les êtres vivants et sur leur environnement est d'une très grande importance et sera développé ultérieurement plus en détail.

La prise en compte des principales propriétés des produits chimiques est résumée sur le schéma suivant (fig. 5) :

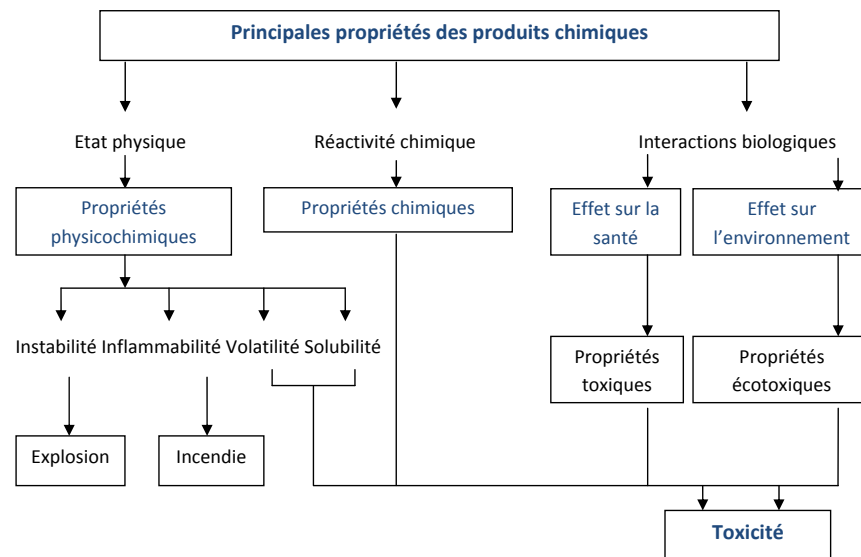


Fig. 5 – Principales propriétés des produits chimiques

4. COMMENT LES PRODUITS CHIMIQUES PENETRENT-ILS DANS L'ORGANISME ?

À l'état le plus structuré, c'est-à-dire sous forme d'un solide cristallisé, le produit chimique pourra pénétrer dans l'organisme par la **voie respiratoire**, s'il est divisé en fines particules (à l'état de poussières).

Ainsi la Silice cristalline (Quartz) pourra être très dangereuse chez les restaurateurs travaillant sans protection respiratoire sur des roches siliceuses ; elle peut entraîner une silicose très handicapante. À l'état amorphe (non cristallisé), la Silice sera peu dangereuse.

Il faut remarquer que dans les mélanges, la présence d'impuretés pourra être source de contamination dangereuse, par exemple le talc (Silicate de magnésium, non fibreux) contenant de l'amiante (Silicate de magnésium fibreux) pourra à long terme entraîner des cancers bronchiques, voire des mésothéliomes (cancer de la plèvre).

Les solides divisés comme les poussières peuvent passer dans la **circulation sanguine** par absorption (phagocytose) par des macrophages (cellules de la lignée blanche, ayant quitté le sang), localisés en permanence dans le tractus bronchique et dans les alvéoles pulmonaires.

Les liquides, qui correspondent à un état de la matière moins bien organisé que les solides, pourront pénétrer par la voie respiratoire, s'ils peuvent passer facilement sous forme de vapeurs (état gazeux). En règle générale, plus un liquide est volatil, plus vite il pénétrera dans l'organisme par inhalation. C'est le cas de nombreux solvants organiques, dont l'utilisation est courante dans le domaine de la conservation-restauration des biens culturels.

Il ne faut pas oublier que les liquides qui sont solubles dans les graisses, comme les Hydrocarbures (Hexane, Toluène, Xylène...), peuvent aussi pénétrer dans l'organisme **par la peau**, ce qui peut participer à l'intoxication, d'où l'importance du port de gants bien adaptés.

Parmi les composés minéraux, le Mercure élémentaire (Hg⁰) est un liquide dense qui passe facilement sous forme de vapeur jusqu'aux alvéoles pulmonaires qu'il traverse à 80 % ; grâce à sa légère solubilité dans les lipides il aboutit ainsi dans le sang et se répartit dans l'organisme.

5. QUELLE EST LA DESTINEE DES PRODUITS CHIMIQUES DANS L'ORGANISME HUMAIN ?

Une fois pénétré dans l'organisme, soit par la **voie pulmonaire** (gaz, liquides volatiles, aérosols...), soit par la **voie cutanée** (liquides ou solides lipophiles...) et plus rarement par la **voie orale** (aliments et boissons contaminés...), le produit chimique pourra s'y répartir principalement par la **circulation sanguine**.

Selon sa solubilité, le produit chimique pourra, s'il est hydrosoluble, être rapidement éliminé par la voie urinaire. S'il est soluble dans les graisses, le produit chimique passé dans le sang pourra se stocker dans les sites riches en lipides (graisses de soutien, seins, système nerveux, moelle osseuse, foie, reins...).

Pour se débarrasser de ce produit lipophile qui s'accumule dans ses graisses, l'organisme n'a qu'une solution : le transformer chimiquement (par catalyse enzymatique) afin de le rendre soluble dans l'eau, c'est-à-dire sous forme de Métabolites hydrosolubles, lesquels seront facilement éliminés dans les urines.

En général, cette biotransformation appelée **métabolisation** va nécessiter la présence de deux types d'enzymes (l'une de fonctionnalisation souvent de nature oxydante, l'autre dite de transfert, qui couple la molécule fonctionnalisée avec une petite molécule polaire très hydrosoluble, apportée par l'organisme et dite molécule endogène [Sulfate, Acide glucuronique...]).

Les molécules qui se métabolisent difficilement resteront stockées dans les graisses très longtemps. C'est le cas de la Dioxine de Sévéso, la 2,3,7,8 – TCDD, un contaminant qui se forme facilement lorsqu'on brûle des composés organiques, en présence d'une source de Chlore (par exemple, de Chlorures). Ceci est le cas lors d'incinération de produits organiques halogénés (chlorés, bromés, fluorés) comme les déchets à base de Polychlorure de vinyle (PVC), de Pesticides chlorés (DDT, Lindane...) d'ignifugeants polybromés, etc.

Sur le schéma suivant (fig. 6) sont indiquées les principales possibilités d'élimination hors de l'organisme humain des produits chimiques xénobiotiques, par rapport à leur type de solubilité. D'autres voies d'élimination existent : expiration, sueur, cheveux, poils, lait... mais elles sont, sauf exception, très minoritaires.

En médecine de travail, il sera possible dans certains cas de doser par exemple les métabolites urinaires, ce qui va permettre de surveiller le degré d'imprégnation de l'organisme par un produit chimique donné.

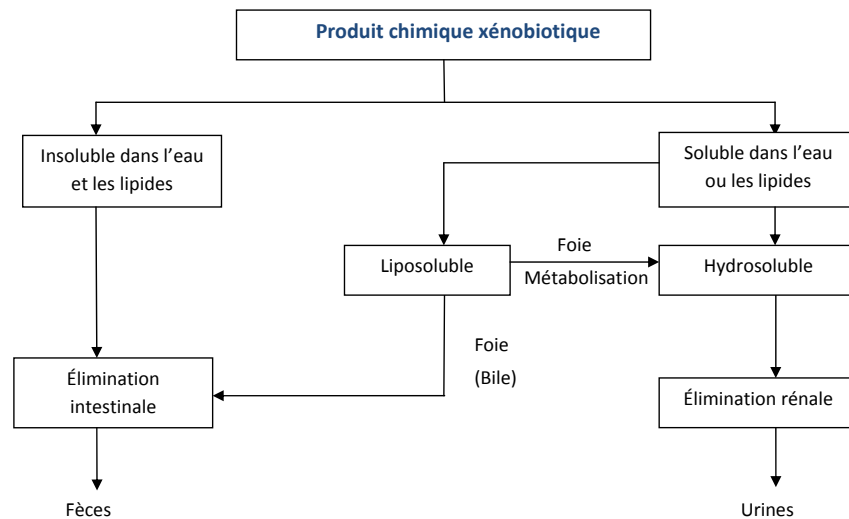


Fig. 6 – Voies d'élimination hors de l'organisme d'un produit chimique xénobiotique

6. COMMENT UN PRODUIT CHIMIQUE DEVIENT-IL TOXIQUE ?

En général, un effet toxique va résulter de l'interaction entre un produit chimique donné (endogène ou xénobiotique) avec une cible biologique plus ou moins spécifique.

Si l'on exclut les toxiques qui agissent sur une cible précise (par exemple les toxines qui se lient spécifiquement à un récepteur biologique), les produits chimiques xénobiotiques vont

interagir sur les molécules biologiques entraînant leur modification, qui peut aboutir à un processus toxique, comme l'indique le schéma suivant (fig. 7).

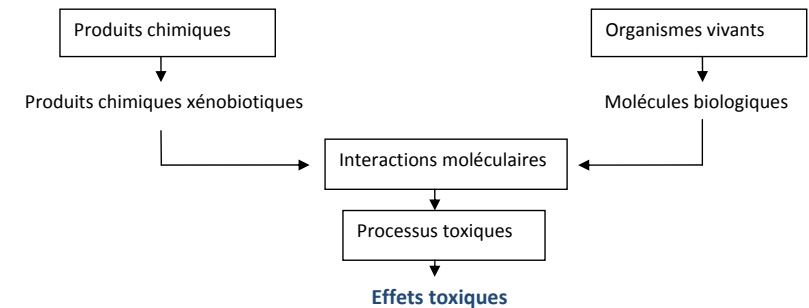


Fig. 7 – Effets toxiques résultant de l'interaction de produits chimiques xénobiotiques avec leurs cibles biologiques

Classiquement on distingue deux types de produits chimiques toxiques :

- ceux qui grâce à leur forte réactivité vont interagir directement sur les cibles biologiques, sans intervention de l'organisme. Ce sont les **toxiques directs**.
- ceux qui, inactifs tel quel, nécessitent une biotransformation enzymatique dans l'organisme en formant un toxique ultime réactif, qui va réagir sur sa cible. Ce sont des **toxiques indirects ou protoxiques**.

Comme nous l'avons vu précédemment, les organismes vivants sont constitués en majorité d'Eau (75 %). Les composés chimiques instables en milieu aqueux vont s'hydrolyser et libérer dans certains cas un toxique ultime très réactif, qui va réagir sur sa cible. Le schéma suivant (fig. 8) résume ces différentes possibilités.

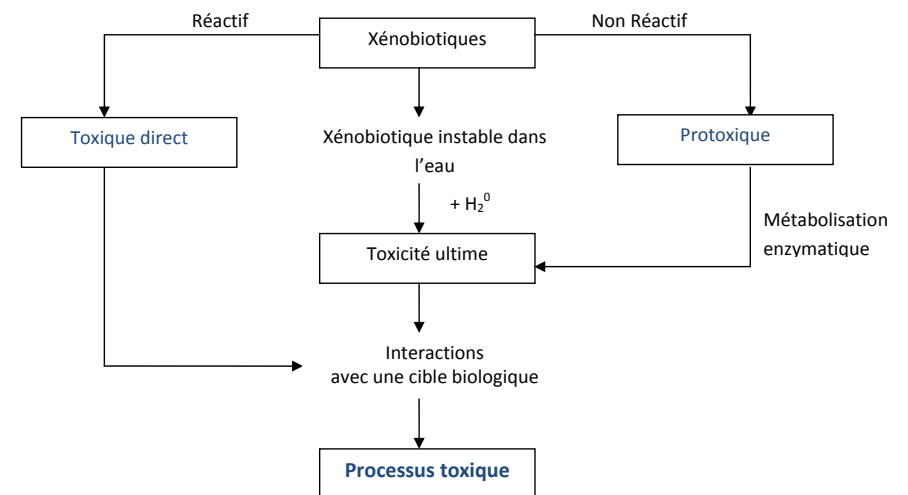


Fig. 8 – Différents types de xénobiotiques toxiques selon leur réactivité

À titre d'exemple, parmi les toxiques directs, on trouve les bases et les acides minéraux forts, ainsi que les oxydants puissants (Ozone, Trioxyde de chrome...) mais aussi des molécules organiques très réactives comme le Formaldéhyde (dont la solution aqueuse correspond au Formol) ou l'Oxyde d'éthylène (gaz utilisé en désinfection). Divers sels minéraux sont instables dans l'eau. Ainsi le Trichlorure d'aluminium (AlCl_3) s'hydrolyse en libérant de l'Acide chlorhydrique très corrosif. Dans le tractus respiratoire, cette hydrolyse peut être lente et l'effet agressif (œdème pulmonaire) se manifestera que plusieurs heures après avoir respiré le produit. D'où la nécessité impérieuse de consulter rapidement un médecin, en vue d'une éventuelle prise en charge en milieu hospitalier (réanimation respiratoire...).

UN EXEMPLE : LE BENZÈNE

Un exemple caractéristique de protoxique est le **Benzène**, un hydrocarbure aromatique utilisé autrefois comme solvant en restauration et dont l'usage est maintenant strictement interdit car il est **cancérogène chez l'Homme** (leucémie), même à très faible dose (de l'ordre de quelques parties par million dans l'atmosphère).

Sans rentrer dans les détails, mais simplement pour visualiser les modifications chimiques entraînées par le passage d'un protoxique (dans le cas du Benzène) à son toxique ultime (dénommé Époxy-benzène), il est nécessaire de décrire sommairement les réactions qui vont intervenir pour aboutir à un processus génotoxique irréversible.

Le Benzène est une molécule organique cyclique à six atomes de carbone qui possède trois doubles liaisons identiques, fonctions dites insaturées, qui sont en fait des régions riches en électrons. Sur une de ces doubles liaisons, une enzyme d'oxydation va fixer un atome d'Oxygène (O) à partir du Dioxygène (O_2), lequel est omniprésent dans l'organisme. Il se forme un petit cycle à trois éléments, contenant un atome d'Oxygène, dénommé Époxy-benzène. Ce cycle très tendu et instable peut être capable de réagir avec des molécules biologiques riches en électrons comme les protéines et l'ADN, un acide nucléique porteur du génome. Ainsi dans la moelle osseuse, où peut se former cet intermédiaire réactif, l'Époxy-benzène pourra par exemple attaquer l'ADN des cellules souches qui sont à l'origine des cellules du sang. La désorganisation de certains globules blancs va entraîner leur prolifération, d'où à long terme l'apparition d'une leucémie.

Heureusement et en majorité, cet Époxy-benzène, étant très instable, se réorganise en une nouvelle molécule stable, le Phénol, mais qui est peu soluble dans l'eau. Aussi ce Phénol pour être éliminé dans les reins par l'urine devra s'associer à une molécule de Sulfate (SO_4^{2-}) apportée par l'organisme et former ainsi un sulfate hydrosoluble non toxique.

En moyenne chez l'Homme, 30 % du Benzène est ainsi transformé en Phénol. Grâce au processus de détoxification, la majorité des individus intoxiqués par du Benzène ne développent pas de leucémie. Néanmoins les jeunes enfants sont des populations à risque. Le schéma suivant (fig. 9), sur lequel on a dessiné les composés comme l'écrivent les chimistes, indique des formules qui devront être considérées par les non-chimistes comme un symbolisme de langage.

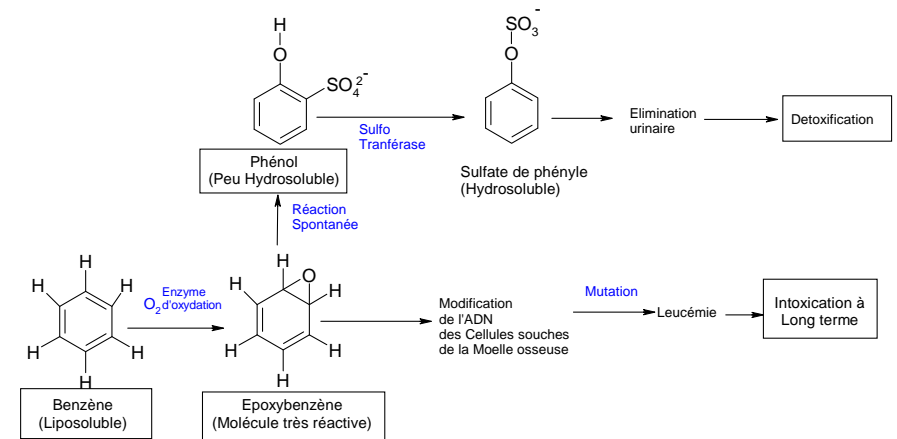


Fig. 9 – Dualité dans la métabolisation du benzène entre un processus de détoxification et un processus d'intoxication à long terme

Il faut remarquer que parfois, une petite modification sur une structure chimique va totalement transformer son effet toxique (fig. 10).

Ainsi si on ajoute sur le noyau de Benzène, un groupement chimique à un atome de carbone, dérivé du Méthane (CH_4) et dénommé groupement méthyle ($-\text{CH}_3$), on obtient le **Toluène**, hydrocarbure aromatique qui possède des propriétés solvantes proches de celles du Benzène.

Cette simple transformation chimique annule totalement l'action leucémiant du Benzène, d'où la proposition initiale que l'on a pu trouver autrefois dans la littérature de remplacer le Benzène par du Toluène. Mais des études récentes ont mis en évidence que le Toluène pouvait agir sur la descendance (effet reprotoxique) et il est de ce fait considéré comme un produit dangereux pour l'Homme et classé reprotoxique par l'Union européenne.

De plus, il agit sur le système nerveux central en provoquant une diminution des capacités de mémorisation, de concentration mais aussi une diminution de la libido. Ces effets sont irréversibles et cumulatifs dans le temps, ce qui le rend particulièrement dangereux en utilisation répétitive comme c'est souvent le cas en conservation-restauration. Il faudra donc lui préférer comme produit de substitution du Benzène un homologue supérieur, le **Cumène** (ou Isopropylbenzène) qui n'est ni neurotoxique, ni leucémiant, ni reprotoxique et qui par ailleurs est un bon solvant.

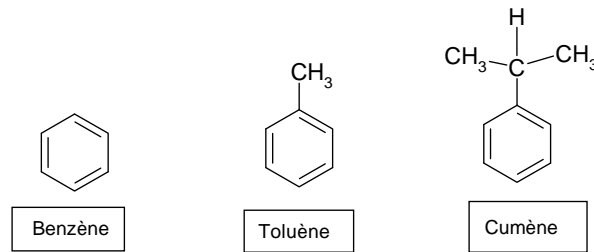


Fig. 10 – Quelques hydrocarbures monoaromatiques

Sur le schéma suivant (fig. 11) sont regroupés les différents types d'effets toxiques qui peuvent résulter des interactions entre un produit chimique xénobiotique (minéral, organique ou organominéral) avec les macromolécules biologiques, qui sont les principales cibles des xénobiotiques toxiques.

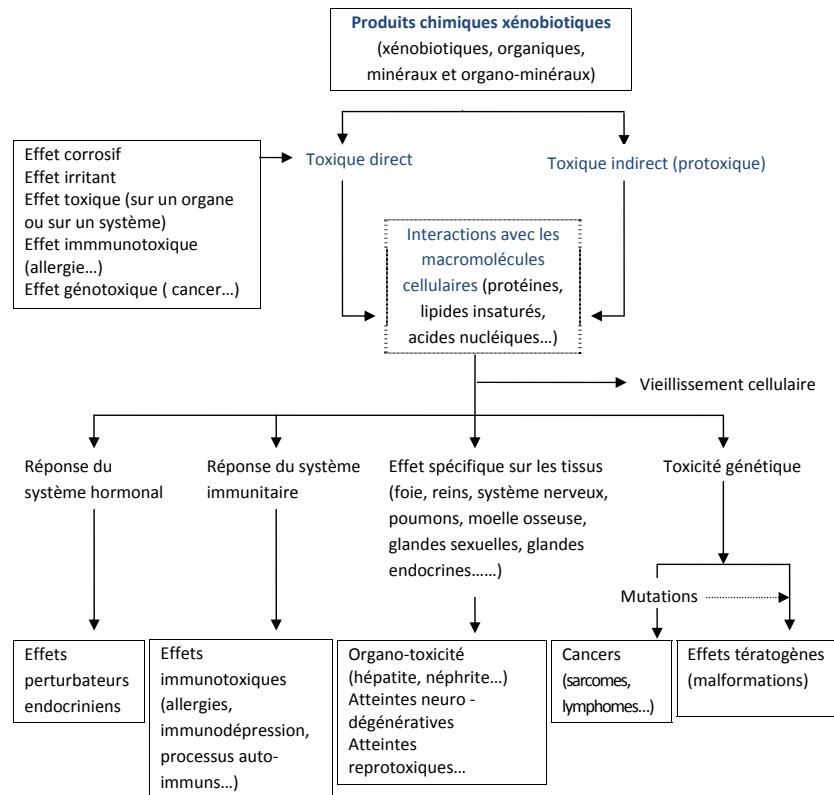


Fig. 11 – Principaux effets toxiques résultant de l'interaction entre un composé xénobiotique et les constituants cellulaires

7. QUELS SONT LES PRODUITS CHIMIQUES DONT ON DOIT SE MEFIER DANS LE DOMAINE DE LA CONSERVATION RESTAURATION DES BIENS CULTURELS ?

Comme il nous faut faire des choix, il est proposé de ne prendre en compte que quelques grandes classes de produits chimiques, qui regroupent les composés les plus fréquemment utilisés dans le domaine de la conservation-restauration.

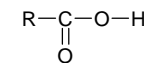
LES PRODUITS CORROSIFS

Ces produits chimiques, très agressifs, détruisent la matière vivante et leur manipulation devra être entourée d'un maximum de précaution. Il faudra surtout se protéger les yeux et les muqueuses (tractus pulmonaire, digestif...), mais aussi la peau.

Parmi les produits corrosifs, les plus dangereux sont certainement les bases minérales fortes comme la **Soude** (NaOH), la **Potasse** (KOH) ou à un degré moindre l'**Ammoniaque** (NH₄OH). Une goutte de ces bases fortes (même diluées à 10%) dans l'œil fait risquer la cécité si on ne réagit pas immédiatement en lavant l'œil avec un mince filet d'eau tiède et ceci durant au moins quinze minutes... Ensuite, il faut immédiatement consulter un ophtalmologiste, qui fera certainement un lavage des canaux lacrymaux et pourra déterminer la gravité de l'atteinte oculaire.

La barrière protectrice de toute cellule animale est faite de lipides, qui sont des structures chimiquement fragiles, en particulier en présence de bases fortes qui les détruisent rapidement. Pour être plus précis, les lipides simples comme les Triglycérides sont constitués de liaisons esters qui sont très sensibles à l'hydrolyse, qui va libérer l'acide carboxylique et l'alcool dont ils sont issus.

Dans le cas des Triglycérides, l'alcool est un Trialcool (qui possède donc 3 fonctions hydroxyles) dénommé Glycérol (un alcool à trois atomes de carbone, donc dérivé du Propane : c'est le 1, 2, 3 – Propanetriol). Les acides qui vont former des liaisons esters avec les trois fonctions alcools du Glycérol sont des acides carboxyliques qui à partir de quatre atomes de carbone vont se nommer Acides gras.



Par exemple si R = 3 C : Acide butyrique (isolé du beurre)

En présence d'une base forte, les Triglycérides, constituants des lipides des biomembranes (structures protégeant la cellule de l'extérieur) s'hydrolysent en détruisant la fonction ester, libérant du Glycérol et des Sels alcalins des acides gras que l'on connaît sous le nom de Savons. Le schéma suivant décrit l'hydrolyse en présence de Soude d'un Triglycéride. Sur ce schéma (fig. 12), les formules développées sont simplement indiquées à titre informatif.

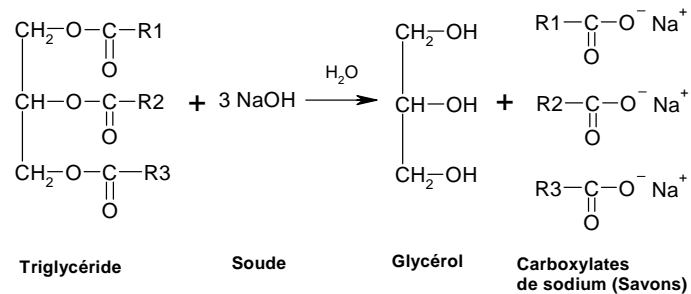


Fig. 12 – Hydrolyse d'un triglycéride en présence de soude

Des composés moins basiques peuvent être dangereux s'ils sont en solution concentrée. C'est par exemple le cas du **Carbonate de sodium** (Na_2CO_3) que l'on retrouve en milieu domestique comme décapant (Destop). Sa basicité est non négligeable et il est donc dangereux pour les muqueuses et les yeux.

Bien d'autres composés chimiques peuvent être très agressifs pour la matière vivante. Précédemment ont été cités les Acides minéraux forts (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ...) qui agissent en coagulant les Protéines, et certains Acides (H_2SO_4 , HNO_3 ...) qui sont très oxydants. Les oxydants puissants comme l'**Ozone** (O_3), par exemple libéré par les photocopieurs, détruisent facilement la matière vivante par oxydation des lipides insaturés et des protéines, d'où l'importance de protections efficaces au niveau respiratoire.

LES PRODUITS IRRITANTS ET ALLERGISANTS

Les produits précédents, corrosifs en milieu concentré, deviennent, après dilution seulement, des irritants. Ils se caractérisent surtout par un processus inflammatoire (rougeur, œdème, douleur...). Au niveau des yeux, les produits lacrymogènes entraînent un fort larmolement.

Parfois, l'action irritante se complique d'atteintes allergiques beaucoup plus handicapantes. C'est le cas du **Formaldéhyde** (sous forme de Formol), un irritant puissant des yeux (conjonctivite), de la cavité nasale (rhinite), de la gorge (laryngite) et des bronches (bronchite) mais aussi de la peau (dermite de contact). L'effet irritant du Formaldéhyde peut se compliquer d'atteintes allergiques très préoccupantes (asthme, eczéma allergique...). Dans ces agressions irritantes ou allergisantes, le Formaldéhyde se comporte comme un toxique direct, modifiant des glycoprotéines membranaires de surface.

Encore plus préoccupant à long terme est l'effet cancérogène du Formaldéhyde. Modifiant l'ADN, le Formaldéhyde est un puissant mutagène et à long terme, il peut entraîner chez l'Homme divers cancers (carrefour laryngé, leucémie...).

LES PRODUITS CHIMIQUES AGISSANT SELECTIVEMENT SUR UN SYSTEME OU UN ORGANES DONNE

Beaucoup de produits chimiques utilisés dans la restauration-conservation peuvent agir sélectivement, que ce soit au niveau des systèmes nerveux, endocriniens et reproductifs, mais peuvent aussi toucher des organes comme le foie ou les reins.

Ainsi beaucoup de solvants organiques lipophiles comme les **Hydrocarbures** (Hexane, Toluène, Xylène...) vont intervenir en priorité sur le système nerveux entraînant une fatigue excessive, des maux de tête, parfois même un état dépressif ou de l'agressivité.

Certains solvants hydrocarbonés, comme l'**Hexane**, auront plus d'affinité pour le système nerveux périphérique, ce qui va se caractériser par une polynévrite, avec par exemple atteinte du nerf sciatique.

Des solvants oxygénés de la famille des **éthers de glycol**, proposés initialement pour remplacer les peintures à base de Toluène, sont de puissants reprotoxiques amenant à la stérilité et parfois à des malformations dans la descendance (effets dits tératogènes).

Le foie est généralement très sensible à l'agressivité de divers produits chimiques, tant minéraux (Tétrachlorure de carbone, Phosphore blanc...) qu'organiques (Bromobenzène...). À titre d'exemple, le Tétrachlorure de carbone (CCl_4), très utilisé autrefois pour dégraisser, à très faible dose, peut attaquer rapidement le foie, entraînant son inflammation (hépatite) puis une surcharge graisseuse (cirrhose) qui peut évoluer vers un cancer (hépatome).

Les reins sont aussi des organes très sensibles à certains produits chimiques. Ainsi les Sels mercuriques (Hg^{2+}) utilisés dans de nombreux domaines (feutrage, conservation...) sont de redoutables toxiques rénaux entraînant des néphrites (inflammation des reins) souvent mortelles.

8. COMMENT SE PROTEGER CONTRE L'AGRESSIVITE DE CERTAINS PRODUITS CHIMIQUES ?

Il est classique de considérer qu'en se soustrayant à l'exposition d'un produit chimique agressif, on peut éviter bien des tourments.

En fait, ce n'est que partiellement vrai car de nombreux produits chimiques, même introduits dans l'organisme à petites doses, peuvent progressivement s'y accumuler et s'y concentrer. Leur libération de leur lieu de stockage sera très lente et les pathologies qui vont se déclarer seront en général très peu spécifiques, rendant difficile tout diagnostic précis.

Du reste actuellement, on observe une recrudescence de nouvelles pathologies très difficiles à détecter par le corps médical. Ce sont les **syndromes d'hypersensibilité chimique multiple** (MCS pour les Anglo-saxons). Il s'agit en général de pathologies touchant des personnes extrêmement sensibles à l'exposition prolongée à de faibles doses de produits chimiques divers dont certains sont très volatils (Formaldéhyde, Toluène...).

Les symptômes observés sont très variés (troubles respiratoires, nerveux, digestifs, reproductifs, endocriniens...) et aucune surveillance biologique ne semble actuellement adaptée à ces nouveaux types de pathologie (fibromyalgie, sclérose en plaque...).

Autre problème difficile soulevé actuellement : certains produits classés parmi les perturbateurs endocriniens (produits agissant en général à faible dose sur les cibles des messagers hormonaux) semblent intervenir à certaines périodes de la vie, à des doses beaucoup plus faibles que celles censées normalement protéger la personne. Ce sera par exemple le cas des **femmes enceintes** dont l'embryon ou le fœtus sera extrêmement sensible à de très faibles doses de ces produits qui miment les hormones.

Quelques consignes simples peuvent permettre de se protéger des produits chimiques les plus agressifs :

Travailler dans des locaux bien adaptés au type de manipulation qu'on effectue.

Par exemple, si l'on produit de la poussière de bois, il est recommandé d'avoir un captage à la source qui sera certainement plus efficace qu'une ventilation générale. Ceci est aussi vrai pour les fibres d'amiante, qui comme certaines poussières de bois (chêne, châtaignier, bois tropicaux...) sont d'excellent cancérigènes de la sphère respiratoire : cavité nasale pour les poussières de bois surtout durs, bronches pour certains Amiantes.

Éviter d'utiliser de trop grandes quantités de produits et de multiplier le nombre des composés mis en œuvre.

C'est particulièrement vrai avec les solvants organiques. Ainsi l'Hexane, qui à long terme entraîne des polynévrites, verra son activité neurotoxique périphérique augmenter d'un facteur vingt en présence d'une cétone (Acétone, Méthyléthylcétone...) alors que cette dernière n'est que peu neurotoxique.

Ces effets de synergie peuvent être redoutables, même à très faible dose et on doit beaucoup se méfier des mélanges. D'autant plus que dans certains mélanges c'est le solvant qui déterminera l'activité toxique (Round-up en solution dans du White-spirit, dont la toxicité aiguë est liée au solvant et non au principe actif).

En ce qui concerne beaucoup de solvants organiques, le grand risque n'est pas leur toxicité, mais leur extrême inflammabilité (Éther-oxydes, Esters, Cétones, Alcools à bas poids moléculaire, Hydrocarbures...). Cette inflammabilité, très souvent, peut se compliquer de risque d'explosion.

La protection individuelle ne doit jamais être négligée.

Ainsi une bonne paire de lunettes de protection avec coques latérales ou mieux un masque de protection permet de conserver ses yeux, même en cas de projection explosive de produits corrosifs.

Un produit chimique a une durée de vie limitée.

Il naît, joue son rôle et devient un déchet. Il est donc impératif d'éliminer ce déchet de façon rationnelle, sans nuire à l'environnement.

- Il ne faut par ailleurs jamais oublier qu'avant d'entreprendre tout travail avec un produit chimique, de quelque nature qu'il soit, il est nécessaire de s'informer sur les risques encourus.

Dans ce domaine de l'information, il est important de vérifier ses sources et de disposer d'au moins deux données concordantes. Ceci est particulièrement vrai pour les fiches de sécurité, surtout celles fournies par le producteur ; mieux vaut privilégier si elles existent les fiches de l'INRS ou celles de l'Association Toxicologie-Chimie (fiches FRTEC : Fiches Résumées Toxicocotoxico Chimiques).

Au final, **un produit chimique doit être considéré comme un outil** et tout bon ouvrier doit savoir bien se servir de ses outils en protégeant au mieux sa santé et celle de ses collègues, tout en respectant l'environnement.

Conclusion : doit-on avoir peur des produits chimiques dans son travail et comment respecter notre environnement ?

Comme on l'a vu en introduction, l'Homme a tenté de tout temps de domestiquer le produit chimique et ceci, pour le meilleur et pour le pire ! Cette longue histoire se poursuit et se développe à un rythme effréné de nos jours avec ses joies, ses peurs et ses douleurs.

Rien ne dit par exemple que les nanotechnologies n'apporteront pas des progrès décisifs en particulier en thérapeutique, dans d'autres secteurs des nanomatériaux (alimentation...) mais peut être à quel prix ? Ce sera peut être aussi vrai dans l'Art, mais il faudra être prudent car les nanostructures défient les lois du moléculaire et peuvent nous réserver bien des surprises.

Si l'on considère le produit chimique comme un outil précieux, il faut le respecter, ne pas le disperser à tout vent, s'en protéger s'il est instable, agressif ou toxique et bien s'assurer de son suivi jusqu'à son élimination. Il est en effet primordial de protéger sa santé, celle de sa descendance et bien respecter notre environnement terrestre, qui est un bien qui nous a été légué et qu'on ne doit pas dégrader plus qu'il ne l'est. Il nous faut laisser aux générations futures une Terre où il sera toujours agréable de vivre et on peut dans le travail y participer, en évitant de consommer en excès les produits chimiques et en s'assurant de leur bon cycle de vie.

Bibliographie

- A. PICOT, J. DUCRET, *Sécurité et Prévention des Risques en Laboratoires de Chimie et de Biologie*, Paris, Tec. Doc. Lavoisier [à paraître en juin 2012].

- A. PICOT, F. MONTANDON, *Écotoxicochimie. L'Exemple des Hydrocarbures*, Paris, Tec. Doc. Lavoisier [à paraître en 2012 (1^{er} semestre)].

- A. PICOT, *Approche chimique de la Toxicologie. De la Toxicochimie à la Spéciation*, Association Toxicologie-Chimie, Paris, 2010 [en ligne : <http://atctoxicologie.free.fr>].

- A. PICOT, « Les Produits chimiques : propriétés physico-chimiques, chimiques, toxiques et écotoxiques », *Stockage des produits dangereux*, Paris, éditions Lamy, 2004.

- A. PICOT, Ph. GRENOUILLET, *La Sécurité en Laboratoire de Chimie et de Biochimie*, Paris, Tec. Doc. Lavoisier, 1992 (rééd. 2000).