

Cyanamide de calcium

Fiche toxicologique n°186

Généralités

Remarque : dans la littérature spécialisée, le cyanamide de calcium est parfois désigné "cyanamide". Ce terme est impropre puisqu'il correspond au composé H_2CN_2 (CAS n° 420-04-2).

Edition _____ 2009

Formule :

$CaCN_2$

Substance(s)

Nom	Détails
Cyanamide de calcium	Numéro CAS 156-62-7
	Numéro CE 205-861-8
	Numéro index 615-017-00-4
	Synonymes Cyanamide calcique ; Chaux azotée.

Etiquette




Cyanamide de calcium

Danger

- H302 - Nocif en cas d'ingestion
- H335 - Peut irriter les voies respiratoires
- H318 - Provoque des graves lésions des yeux

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.
205-861-8

Selon l'annexe VI du règlement CLP.

ATTENTION : pour la mention de danger H302, se reporter à la section "Réglementation".

Caractéristiques

Utilisations

[1 à 3]

- En agriculture, le cyanamide de calcium est surtout employé comme engrais mais également comme herbicide ou défoliant.
- Dans l'industrie, il sert de matière première pour la fabrication du cyanure de calcium, du cyanamide et du dicyandiamide. Il a également été utilisé pour la désulfuration d'aciers spéciaux.

Propriétés physiques

[1 à 5]

Le cyanamide de calcium pur est un solide cristallin blanc.

Le cyanamide de calcium commercial se présente sous forme de cristaux ou d'une poudre grise à noire contenant environ 60 % de produit pur. Les principales impuretés sont le graphite et l'hydroxyde de calcium ; on note également la présence, en faible quantité, de carbure de calcium résiduel.

Le cyanamide de calcium n'est soluble dans aucun solvant. Toute dissolution apparente est en réalité une décomposition.

Nom Substance	Détails
Cyanamide de calcium	Formule CaCN₂
	N° CAS 156-62-7
	Etat Physique Solide
	Masse molaire 80,11
	Point de fusion 1340 °C (produit pur) sublimation vers 1150 - 1200 °C
	Densité 2,29

Propriétés chimiques

[2 à 5]

Au contact de l'humidité ou dans l'eau, le cyanamide de calcium pur est converti rapidement et presque en totalité en cyanamide et chaux. La décomposition peut se poursuivre avec libération d'ammoniaque.

Par ailleurs, le carbure de calcium, qui peut être présent à l'état d'impureté dans le produit commercial, est susceptible de provoquer au contact de l'humidité un dégagement d'acétylène, source d'incendie.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

Des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le cyanamide de calcium.

Substance	Pays	VLEP 8h (ppm)	VLEP 8h (mg/m ³)
Cyanamide de calcium	France (VLEP indicative - circulaire)	-	0,5
Cyanamide de calcium	Etats-Unis (ACGIH)	-	0,5
Cyanamide de calcium	Allemagne (valeurs MAK)	-	1

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

Des méthodes de dosage du calcium existent. Elles ne sont cependant ni spécifiques ni validées pour la substance cyanamide de calcium elle-même :

- Prélèvement des poussières en suspension dans l'air sur un filtre membrane (esters de cellulose ou PVC), digestion acide de l'échantillon puis analyse du calcium total par spectrophotométrie d'absorption atomique ou spectrométrie d'émission à plasma [6, 7].

Incendie - Explosion

Le cyanamide de calcium pur n'est pas inflammable. Toutefois, le produit commercial peut renfermer de faibles quantités de carbure de calcium susceptible de former de l'acétylène.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

Chez l'animal

Toxicité expérimentale

La toxicité aiguë (voie orale) du cyanamide de calcium se caractérise par une hyperactivité parasympathique (hypersalivation, myosis, ...). Il est également irritant cutané et oculaire. L'exposition subchronique et chronique entraîne des effets identiques à ceux décrits chez l'homme. On retrouve des effets hépatiques qui peuvent traduire une réaction d'adaptation et des effets thyroïdiens. Cette action d'hyperplasie thyroïdienne est constatée chez le rat et est généralement considérée comme spécifique de cette espèce animale. Les études réalisées en génotoxicité et cancérogénicité ne permettent pas de conclure formellement.

Toxicité aiguë

[4, 8, 9]

La DL50 par voie orale est variable selon les espèces et comprise entre environ 500 mg/kg chez le rat et 1400 mg/kg chez le lapin. Une DL50 retrouvée à 158 mg/kg chez le rat est probablement due à l'utilisation de cyanamide. Par voie transcutanée, la DL50 est supérieure à 2000 mg/kg chez le lapin avec le cyanamide de calcium alors qu'elle est de 590 mg/kg avec le cyanamide. Par inhalation, si la CL50 chez le rat est supérieure à 150 mg/m³/4 h, une concentration de 86 mg/m³ peut provoquer la mort de quelques animaux.

Lors de l'intoxication aiguë survient une hyperactivité parasympathique qui se traduit par un myosis, une hypersalivation, un larmolement et des secousses musculaires.

L'application cutanée provoque de sérieuses lésions, en particulier lorsque la peau est humide.

Le cyanamide de calcium exerce un effet caustique sur la muqueuse oculaire.

Toxicité subchronique, chronique

[9]

Les symptômes constatés sur l'animal sont identiques à ceux décrits chez l'homme. On retrouve également des effets hépatiques qui peuvent traduire une réaction d'adaptation et thyroïdiens. Cette action d'hyperplasie thyroïdienne est constatée chez le rat et généralement considérée comme spécifique de cet espèce animale.

Effets ototoxiques

Effets génotoxiques

[9]

Dans des essais déjà anciens, le cyanamide calcique donne un résultat faiblement positif dans un test d'Ames mais négatif dans un essai sur lymphome de souris, chez la drosophile et dans des essais d'aberrations chromosomiques ainsi que d'échanges de chromatides sœurs. Un test *in vivo* du micronoyau par administration orale est négatif à la dose de 2 fois 153 mg/kg, administrés à 24 heures d'intervalle.

Effets cancérogènes

[3]

Une étude a été réalisée sur les rats (0, 100 et 400 ppm dans la nourriture pendant 107 semaines) et les souris (0, 500 et 2000 ppm pendant 100 semaines). Aucune augmentation de tumeurs n'a été observée chez les rats. Chez les souris mâles, une augmentation des hémangiosarcomes a été notée et chez les souris femelles, des lymphomes et leucémies. Toutefois, l'analyse statistique des données ne permet pas de relier formellement ces tumeurs au produit administré.

Effets sur la reproduction

[9]

Aucune donnée expérimentale n'est disponible à ce sujet.

Toxicité sur l'Homme

Le cyanamide entraîne une irritation (cutanée, muqueuse) lors d'expositions aiguë et chronique voire un effet antabuse lors d'exposition aiguë. Une sensibilisation cutanée est possible. Il n'y a pas de donnée de génotoxicité, de cancérogénicité ou de reprotoxicité disponible chez l'homme à la date de publication de cette fiche.

[3, 10, 11]

Toxicité aiguë

Les signes sont dus en grande partie à l'action irritante du produit sur la peau et les muqueuses. Rhinites, pharyngites, bronchites, conjonctivites, kératites sont constatées après exposition aux poussières.

La symptomatologie est, d'autre part, liée à un effet antabuse (action toxique majorée par la prise d'alcool) qui serait déclenché par une accumulation d'acétaldéhyde dans l'organisme. Les sujets atteints présentent une rougeur du visage, des bras et du tronc, accompagnée de nausées, vomissements, fatigue, striction de la gorge, oppression thoracique et difficultés respiratoires. Cette réaction peut se compliquer d'une chute de pression artérielle et d'une perte de connaissance.

Toxicité chronique

La symptomatologie rapportée est, là encore, liée à l'action irritante du produit : rhinites chroniques, perforations de la cloison nasale. Les dermatoses ou ulcérations cutanées torpides sont favorisées par la concentration des poussières sous les vêtements et l'action de la sueur. De façon exceptionnelle, une érythrodermie généralisée peut être rencontrée.

Quelques cas de sensibilisation cutanée ont été constatés.

Effets génotoxiques

Il n'existe aucune donnée publiée.

Effets cancérogènes

Il n'existe aucune donnée publiée.

Effets sur la reproduction

Il n'existe aucune donnée publiée.

Cohérence des réponses biologiques chez l'homme et l'animal

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 2009

Les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques "Protection de la population", "Protection de l'environnement" et "Transport" ne sont que très partiellement renseignées.

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-57 du Code du travail.
- Circulaire DRT du ministère du travail n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Circulaire du 13 mai 1987 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).

Douches

- Article R. 4228-8 du Code du travail et arrêté du 23 juillet 1947 modifié, fixant les conditions dans lesquelles les employeurs sont tenus de mettre les douches à la disposition du personnel effectuant des travaux insalubres ou salissants (régime général).
- Article R. 4228-8 du Code du travail et arrêté du 3 octobre 1985 (JO du 15 octobre 1985) fixant les conditions dans lesquelles des douches doivent être mises à la disposition du personnel effectuant des travaux insalubres ou salissants (régime agricole).

Maladies à caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

Entreprises extérieures

- Article R. 4512-7 du Code du travail et arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Classification et étiquetage

a) **Substance** cyanamide de calcium :

Le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE du 31 décembre 2008), dit « Règlement CLP », introduit dans l'Union européenne le système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du cyanamide de calcium harmonisés selon les deux systèmes (Directive 67/548/CEE et règlement) figurent dans l'annexe VI du règlement. La classification est :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008 modifié
 - Toxicité aiguë catégorie 4 (*) ; H 302
 - Toxicité spécifique pour certains organes cibles, exposition unique, catégorie 3 ; H 335
 - Lésions oculaires graves catégorie 1 ; H 318.

(*) Cette classification est considérée comme une classification minimale ; La classification dans une catégorie plus sévère doit être appliquée si des données accessibles le justifient. Par ailleurs, il est possible d'affiner la classification minimum sur la base du tableau de conversion présenté en Annexe VII du règlement CLP quand l'état physique de la substance utilisée dans l'essai de toxicité aiguë par inhalation est connu. Dans ce cas, cette classification doit remplacer la classification minimale.

- selon la directive 67/548/CEE ou l'arrêté du 20 avril 1994 (JO du 8 mai 1994)
 - Nocif ; R 22
 - Irritant ; R 37-41

b) des **mélanges** (préparations) contenant du cyanamide de calcium :

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

Les lots de mélanges classés, étiquetés et emballés selon la directive 1999/45/CE peuvent continuer à circuler sur le marché jusqu'au 1er juin 2017 sans réétiquetage ni réemballage conforme au CLP.

Protection de la population

Se reporter aux règlements modifiés (CE) 1907/2006 (REACH) et (CE) 1272/2008 (CLP). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé de la santé.

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement : les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE.

Pour consulter des informations thématiques sur les installations classées, veuillez consulter le site (<https://aida.ineris.fr>) ou le ministère chargé de l'environnement et ses services (DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du logement) ou les CCI (Chambres de Commerce et d'Industrie)).

Transport

Se reporter entre autre à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur (<https://unece.org/fr/about-adr>). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

Au point de vue technique

Stockage

- Stocker le produit dans un endroit sec, bien ventilé, à l'écart des produits oxydants, des acides et des bases.
- Conserver de préférence le produit dans son emballage d'origine soigneusement fermé et correctement étiqueté. Si le transvasement ne peut être évité, il est impératif de reproduire l'étiquette.

Manipulation

- Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé le cyanamide de calcium.
- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Ne pas fumer, boire ou manger dans les ateliers. Ne pas consommer de boissons alcoolisées avant, pendant et même après l'exposition au cyanamide de calcium.
- Éviter l'inhalation de poussières. Dans ce but, effectuer en appareil dos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des émissions à leur source. Prévoir également des appareils de protection respiratoire. Leur choix dépend des conditions de travail ; si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type P2.
- Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.
- Maintenir les locaux et postes de travail en parfait état de propreté.
- Prévoir l'installation de fontaines oculaires dans les ateliers.
- Observer une bonne hygiène corporelle et vestimentaire : passage à la douche après le travail, lavage des mains et du visage avant les repas.
- Éviter l'épandage de fertilisant à base de cyanamide de calcium sous le vent ou par temps humide.
- Ne pas procéder à des travaux sur et dans les cuves et réservoirs contenant, ou ayant contenu, du cyanamide de calcium sans prendre les précautions d'usage [12].
- En cas de déversement accidentel, récupérer le produit puis laver à l'eau les surfaces ayant été souillées.
- Éliminer les déchets y compris les emballages vides dans les conditions autorisées par la réglementation.

Au point de vue médical

- À l'embauchage et lors des examens périodiques, vérifier l'absence de lésions cutanées, oculaires et respiratoires chroniques. Éviter d'exposer au cyanamide de calcium les sujets éthyliques et prévenir les personnes manipulant ce produit du risque existant en cas de consommation d'alcool.
- En cas de contact cutané, laver immédiatement et de manière prolongée à l'eau. Enlever les vêtements souillés. Consulter un médecin.
- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau, paupières bien écartées pendant 10 à 15 minutes. Consulter un ophtalmologiste.
- En cas d'inhalation massive, retirer le sujet de la zone polluée et le maintenir au repos. Consulter un médecin.
- En cas d'ingestion accidentelle du produit et en raison de son caractère caustique, ne pas faire vomir. Le patient sera rapidement transféré à l'hôpital par un moyen médicalisé. Le traitement sera symptomatique, dépendant de l'état clinique. Une surveillance prolongée peut être justifiée.
- S'il y a effet « antabuse », allonger la victime au calme en position latérale de sécurité en raison du risque de vomissement. Prévenir un médecin qui appliquera un traitement symptomatique.

Bibliographie

- 1 | Budavari S (ed) - The Merck Index, 13th ed. NJ Merck and Co, Inc 2001.
- 2 | Kirk-Othmer - Encyclopedia of chemical technology, 5th ed. New York : John Wiley and sons ; 2004 ; 8 : 157-163.
- 3 | Calcium cyanamide. In : ACGIH threshold limit values for chemicals and physical agents and biological exposures indices. American Conference of governmental industrial hygienists. Cincinnati ; 2001, (consultable sur Cd rom).
- 4 | **Calcium cyanamide**¹, complete update 2005. In : HSDB Centre canadien d'hygiène et de sécurité.
- 5 | Patty's Toxicology, 5th ed. New York : John Wiley and sons ; 2001 ; 4 : 13911394.
- 6 | **Calcium and compounds as Ca**². Méthode 7020. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th ed. NIOSH, 1994.

- 7 | Éléments par ICP (**Nitric/perchloric acid ashing**). **Méthode 7300**². In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th ed. NIOSH, 2003.
- 8 | Registry of toxic effects of chemical substances. Cd rom Canadian Center for Occupational Health and Safety ; 2006.
- 9 | **IUCLID Data set Calcium cyanamide**³. European Commission. European chemical bureau ; 2000.
- 10 | Halo J, Jacobsen E, Larsen V - Mécanisme de l'hypersensibilité à l'alcool dans les intoxications par la cyanamide (mal rouge). *Arch. Mal. Prof.*, France ; 1949 ; 1.10, 3 : 232-236 (*).
- 11 | Thiry U - Pathologie des ouvriers de la cyanamide calcique. Industrie à poussières. *Arch. Mal. Prof.* ; 1942 : 132-142 (*).
- 12 | Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 435. Paris : INRS ; 2008.
- (*) À la date de parution de ces articles, le cyanamide de calcium était du genre féminin.
- ¹ <https://toxnet.nlm.nih.gov/>
- ² <http://www.cdc.gov/niosh/nmam>
- ³ <https://echa.europa.eu/fr/>