

Cuivre et composés

Fiche toxicologique n°294

Généralités

Edition _____ 2013

Formule :

Cu

Substance(s)

Formule Chimique	Détails	
Cu	Nom	Cuivre
	Numéro CAS	7440-50-8
	Numéro CE	231-159-6
	Numéro index	
Cu(CH ₃ COO) ₂	Nom	di(acétate) de cuivre
	Numéro CAS	142-71-2
	Numéro CE	205-553-3
	Numéro index	
CuNCS	Nom	Thiocyanate de cuivre
	Numéro CAS	1111-67-7
	Numéro CE	214-183-1
	Numéro index	
CuO	Nom	Oxyde de cuivre
	Numéro CAS	1317-38-0
	Numéro CE	215-269-1
	Numéro index	
Cu ₂ O	Nom	Oxyde de dicuivre
	Numéro CAS	1317-39-1
	Numéro CE	215-270-7
	Numéro index	029-002-00-X
Cu ₂ Cl(OH) ₃	Nom	Trihydroxychlorure de dicuivre
	Numéro CAS	1332-65-6
	Numéro CE	215-572-9
	Numéro index	
Cu(NO ₃) ₂	Nom	Dinitrate de cuivre
	Numéro CAS	3251-23-8
	Numéro CE	221-838-5
	Numéro index	
CuCl ₂	Nom	Dichlorure de cuivre
	Numéro CAS	7447-39-4

	Numéro CE	231-210-2
	Numéro index	
CuCl	Nom	Chlorure de cuivre
	Numéro CAS	7758-89-6
	Numéro CE	231-842-9
	Numéro index	029-001-00-4
CuSO ₄	Nom	Sulfate de cuivre
	Numéro CAS	7758-98-7
	Numéro CE	231-847-6
	Numéro index	029-004-00-0
CuCO ₃ +Cu(OH) ₂	Nom	Carbonate de cuivre basique, carbonate de cuivre (II) - hydroxyde de cuivre (II)(1:1)
	Numéro CAS	12069-69-1
	Numéro CE	235-113-6
	Numéro index	
Cu(OH) ₂	Nom	Dihydroxyde de cuivre
	Numéro CAS	20427-59-2
	Numéro CE	243-815-9
	Numéro index	

Etiquette



Sulfate de cuivre

Attention

- H302 - Nocif en cas d'ingestion
- H319 - Provoque une sévère irritation des yeux
- H315 - Provoque une irritation cutanée
- H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

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

231-847-6

Selon l'annexe VI du règlement CLP.

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

Numéros Index - noms chimiques	Etiquetage selon le règlement CLP (CE n° 1272/2008)
N° 029-001-00-4 (chlorure de cuivre)	 Attention, H302, 410

Numéros Index - noms chimiques	Etiquetage selon le règlement CLP (CE n° 1272/2008)
N° 029-002-00-X (oxyde de cuivre)	 Attention, H302, 410

Cette fiche traite des principaux composés du cuivre habituellement utilisés dans l'industrie.

Caractéristiques

Utilisations

[1 à 16]

Le cuivre et ses composés ont de nombreuses applications industrielles :

- Fabrication de nombreux alliages à base de cuivre : bronze (avec l'étain), laiton (avec le zinc), cupro-alliages tels que constantan, monel (avec le nickel), maillechort (avec le nickel et le zinc), alliage de Devarda (avec l'aluminium et le zinc), alliages de joaillerie (avec l'or et l'argent) ;
- Utilisation dans la fabrication de matériels électriques (câbles, fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), de matériels pour l'électronique (circuits imprimés, résistances électriques et autres composants électroniques), de matériels de plomberie (canalisations, tuyauteries), de matériels pour l'automobile (sièges à soupapes), de matériels pour le bâtiment (couvertures), de matériels pour les équipements industriels (hélices, organes de pompes, tubes de condenseurs), fabrication de pièces de monnaie ;
- Fabrication de catalyseurs en synthèse organique (Cu, Cu(CH₃COO)₂, CuCl₂, CuCl, Cu₂O, Cu(NO₃)₂, Cu₂Cl(OH)₃) ;
- Fabrication de bains colorants pour métaux, de pigments pour le verre, les céramiques, les émaux, les peintures, encres et vernis (Cu(CH₃COO)₂, CuCl₂, Cu₂O, CuO, Cu(NO₃)₂, CuSO₄) ;
- Industrie pétrolière : agents désodorisants, désulfurants, agents de flottation (CuCl₂, CuCl, CuSO₄) ;
- Industrie textile : teinture des textiles, mordant, tannage du cuir (CuSO₄, Cu(CH₃COO)₂, CuCl₂, Cu(NO₃)₂) ;
- Hydrométallurgie : raffinage des métaux (Cu₂O, CuO, CuCl₂) ;
- Galvanoplastie, traitements de surfaces (CuCl₂, CuCl), électrodes de galvanisation, bains électrolytiques (CuCl, CuSO₄) ;
- Soudage : fabrication de pâtes pour brasures (Cu₂O) ;
- Agents de polissage pour les verres optiques (CuCl) ;
- Fabrication de produits biocides : produits antisalissure (Cu, CuNCS, Cu₂O), produits de protection du bois (CuO, CuCO₃+Cu(OH)₂, Cu(OH)₂), désinfectants non en contact avec les denrées alimentaires (CuSO₄) ;
- Fabrication de produits phytopharmaceutiques : herbicides, fongicides (anti-mildiou) (Cu₂O, Cu(OH)₂), bouillie bordelaise (CuSO₄ avec l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂), sulfate de cuivre tribasique ;
- Photographie : fixateur (CuCl₂) ;
- Pyrotechnie : production de couleurs dans les compositions pyrotechniques (CuCl₂, CuO, CuSO₄, Cu(NO₃)₂).

Propriétés physiques

[1 à 4, 6 à 23, 25, 26]

Le cuivre est un métal de couleur rose saumon, extrêmement ductile et malléable aussi bien à froid qu'à chaud. Il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées.

Nom Substance	Détails	
Cuivre métal	Formule	Cu
	N° CAS	7440-50-8
	Etat Physique	Solide
	Aspect	Poudre, paillettes rose saumon
	Solubilité	Insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique
	Masse molaire	63,55

	Point de fusion	1083,4 à 1084,6 °C
	Point d'ébullition	2595 °C
	Densité	D₂₀ 4 8,93
	Pression de vapeur	1,33 atm à 1870 °C
Di(acétate) de cuivre	Formule	Cu(CH₃COO)₂
	N° CAS	142-71-2
	Etat Physique	Solide
	Aspect	Cristaux, poudre bleu-vert
	Solubilité	Soluble dans l'eau (72 g/L à 20 °C), monohydrate, soluble dans l'acool (monohydrate)
	Masse molaire	181,64
	Point de fusion	115 °C (monohydrate)
	Point d'ébullition	Se décompose à 240 °C (monohydrate)
	Densité	D₂₀ 4 1,882 (monohydrate)
	Pression de vapeur	-
Thiocyanate de cuivre	Formule	CuNCS
	N° CAS	1111-67-7
	Etat Physique	Solide
	Aspect	Poudre amorphe jaunâtre
	Solubilité	Pratiquement insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, soluble dans l'ammoniaque
	Masse molaire	121,63
	Point de fusion	-
	Point d'ébullition	-
	Densité	D₂₀ 4 2,85
	Pression de vapeur	-
Oxyde de cuivre	Formule	CuO
	N° CAS	1317-38-0
	Etat Physique	Solide
	Aspect	Poudre gris-noir
	Solubilité	Pratiquement insoluble dans l'eau (0,4 mg/L à 20 °C) et dans l'alcool, soluble dans les acides dilués
	Masse molaire	79,55
	Point de fusion	Début de décomposition à 1026 °C
	Point d'ébullition	-
	Densité	6,48
	Pression de vapeur	-
Oxyde de dicuivre	Formule	Cu₂O
	N° CAS	1317-39-1
	Etat Physique	Solide
	Aspect	Poudre orange
	Solubilité	Pratiquement insoluble dans l'eau (0,64 mg/L à 20 °C, pH 6,6), dans l'acétone (< 13 mg/L à 20 °C), et dans le méthanol (< 9,8 mg/L à 20 °C), soluble dans l'ammoniaque
	Masse molaire	143,09
	Point de fusion	1230 à 1235 °C avec début d'oxydation à 700 °C
Point d'ébullition	1800 °C (avec décomposition vers 1800 °C)	

	Densité	5,9 - 6
	Pression de vapeur	
Trihydroxychlorure de dicuivre	Formule	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
	N° CAS	1332-65-6
	Etat Physique	Solide
	Aspect	Poudre bleu-vert
	Solubilité	Pratiquement insoluble dans l'eau (1,2 mg/L)
	Masse molaire	213,56
	Point de fusion	Se décompose à partir de 220 °C
	Point d'ébullition	-
	Densité	D ²⁰ ₄ 3,64 à 3,78
	Pression de vapeur	
	Dinitrate de cuivre	Formule
N° CAS		3251-23-8
Etat Physique		Solide
Aspect		Cristaux bleu-vert
Solubilité		Très soluble dans l'eau (1378 g/L à 20 °C), soluble dans l'acétate d'éthyle et le dioxane
Masse molaire		187,55
Point de fusion		225 - 256 °C (se sublime entre 150 et 225 °C)
Point d'ébullition		Se décompose en émettant des oxydes d'azote à partir de 338 °C
Densité		2,05 (trihydrate)
Pression de vapeur		-
Dichlorure de cuivre	Formule	CuCl_2
	N° CAS	7447-39-4
	Etat Physique	Solide
	Aspect	Cristaux jaune-marron
	Solubilité	Soluble dans l'eau (422 g/L à 20 °C), dans l'alcool et l'acétone
	Masse molaire	134,45
	Point de fusion	Se décompose partiellement en CuCl et Cl_2 à partir de 300 °C
	Point d'ébullition	-
	Densité	3,39
	Pression de vapeur	-
Chlorure de cuivre	Formule	CuCl
	N° CAS	7758-89-6
	Etat Physique	Solide
	Aspect	Cristaux, poudre blanche
	Solubilité	Très peu soluble dans l'eau (47 mg/L à 20 °C), dans l'alcool, et l'acétone, soluble dans l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique concentré
	Masse molaire	99,00
	Point de fusion	423 °C
	Point d'ébullition	1366 à 1490 °C
	Densité	4,14
	Pression de vapeur	-

Sulfate de cuivre	Formule	CuSO₄
	N° CAS	7758-98-7
	Etat Physique	Solide
	Aspect	Cristaux, poudre blanc-vert
	Solubilité	Soluble dans l'eau (200 g/L à 20 °C, pH = 3,4), pratiquement insoluble dans l'éthanol
	Masse molaire	159,6
	Point de fusion	Se décompose en CuO à partir de 600 °C
	Point d'ébullition	-
	Densité	3,6
	Pression de vapeur	-
Carbonate de cuivre basique	Formule	CuCO₃+Cu(OH)₂
	N° CAS	12069-69-1
	Etat Physique	Solide
	Aspect	Poudre verte
	Solubilité	Pratiquement insoluble dans l'eau (0,16 à 0,47 mg/L à 20 °C, pH 6,5) et dans l'alcool, soluble dans les acides dilués et dans l'ammoniaque
	Masse molaire	221,12
	Point de fusion	Se décompose à partir de 206 °C avant fusion
	Point d'ébullition	-
	Densité	D₂₁ 4 3,48
	Pression de vapeur	-
Dihydroxyde de cuivre	Formule	Cu(OH)₂
	N° CAS	20427-59-2
	Etat Physique	Solide
	Aspect	Poudre bleue
	Solubilité	Pratiquement insoluble dans l'eau (2,9 mg/L à 25 °C), dans l'acétone (5 mg/L à 30 °C) et dans le propan-2-ol (1,64 mg/L à 30 °C), soluble dans les acides et l'ammoniaque
	Masse molaire	97,56
	Point de fusion	Se décompose au dessus de 200 °C avant fusion
	Point d'ébullition	-
	Densité	3,37
	Pression de vapeur	-

Propriétés chimiques

[2, 4, 19, 24]

Le cuivre métal est peu réactif. Au contact de l'atmosphère (en présence d'oxygène et de dioxyde de carbone), il s'oxyde pour former une couche protectrice constituée de carbonate de cuivre basique connu sous le nom de « vert de gris ».

La valeur du potentiel standard du cuivre ($E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$) étant supérieure à celle de l'hydrogène ($E^\circ \text{H}^+/\text{H}_2 = 0 \text{ V}$), le cuivre métal ne réagit pas avec les solutions acides non oxydantes comme l'acide chlorhydrique (réaction très lente avec l'acide sulfurique concentré). Par contre, des solutions acides ayant des propriétés oxydantes marquées (comme l'acide nitrique ou des solutions diluées d'acide sulfurique aérées et oxygénées) peuvent attaquer le cuivre pour conduire au dinitrate de cuivre dans le cas d'une attaque à l'acide nitrique. Les solutions d'ammoniaque, de sels ammoniacaux ou de cyanures formant des complexes très stables avec le cuivre produisent une corrosion rapide du métal.

En solution, le cuivre présente les deux principaux degrés d'oxydation suivants : Cu(+I) et Cu(+II).

Fondu, il donne des alliages avec de nombreux métaux (étain, zinc, nickel, aluminium...).

Sous forme de poudre métallique, le cuivre forme des composés explosifs en présence des constituants suivants : acétylène, nitrure de sodium, bromates, chlorates, iodates de baryum, calcium, magnésium, potassium, sodium ou zinc. La poudre de cuivre peut également réagir violemment en présence de bases fortes et d'oxydants puissants tels que le nitrate d'ammonium, les vapeurs de brome, le chlore, le peroxyde d'hydrogène.

En chimie organique, le cuivre catalyse certaines réactions (déshydrogénation, condensation, oxydation, hydrogénation.).

Certains de ses alliages et de ses composés possèdent des propriétés analogues.

L'oxyde de cuivre monovalent Cu_2O est stable dans l'air sec ; toutefois, dans l'air humide, il réagit avec l'oxygène pour former de l'oxyde de cuivre bivalent CuO . Ce dernier peut être également obtenu par une réaction d'oxydation rapide de Cu_2O réalisée sous air à partir de 700 °C. L'oxyde de cuivre se dissocie totalement vers 1 800 °C. Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique le transforment en sels de cuivre monovalents. Il est soluble dans l'ammoniaque avec formation d'un complexe ammoniacal.

L'oxyde de cuivre bivalent CuO se dissout dans les acides minéraux, dans les acides formique et acétique à chaud. Il se solubilise lentement dans l'ammoniaque et rapidement dans une solution alcaline de carbonate d'ammonium.

Le chlorure de cuivre CuCl s'oxyde rapidement en présence d'air humide pour donner de l'oxychlorure hydraté de type $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_3$; il est insoluble dans les acides sulfurique et nitrique dilués. Il peut réagir violemment avec l'acide nitrique fumant.

Le dichlorure de cuivre CuCl_2 est attaqué à chaud par l'acide fluorhydrique et par l'acide sulfurique concentré.

Le carbonate de cuivre basique et le trihydroxychlorure de cuivre sont solubles dans l'ammoniaque et dans des solutions aqueuses alcalines de cyanures avec formation de complexes de cuivre ; ils se dissolvent également dans les acides minéraux et, à chaud, dans l'acide acétique.

Le sulfate de cuivre anhydre est un agent oxydant faible. Il absorbe rapidement l'humidité de l'air et se transforme en sulfate de cuivre pentahydraté qui est la variété la plus stable des sulfates de cuivre hydratés et d'une utilisation industrielle très répandue. Il peut réagir violemment avec les bases fortes, l'acétylène et le chlorate de potassium.

Le sulfate de cuivre est dissocié par la chaleur en se transformant en oxyde de cuivre. L'hydrogène, l'oxyde de carbone et le carbone le réduisent à l'état métallique.

Le dinitrate de cuivre est un oxydant puissant. Il peut réagir violemment en présence d'agents réducteurs tels que nitrures, sulfures, chlorure d'étain et autres combustibles... Au contact de l'air et en présence d'humidité, le dinitrate de cuivre s'hydrate facilement. Le dinitrate de cuivre se trouve le plus souvent commercialisé sous sa forme trihydratée qui, par chauffage autour de 80 °C, peut se transformer en nitrate de cuivre basique $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ et finalement en oxyde de cuivre à une température supérieure à 180 °C.

Le dihydroxyde de cuivre semble être d'une stabilité thermodynamique limitée ; l'ajout d'ammoniaque au dihydroxyde de cuivre permettrait de le stabiliser cinétiquement. Il est soluble dans les acides minéraux et dans l'ammoniaque où il forme des complexes de cuivre ammoniacaux.

Le thiocyanate de cuivre est très peu soluble dans les acides dilués et soluble dans l'ammoniaque ; il se décompose à la chaleur.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

Des valeurs limites d'exposition professionnelle indicatives dans l'air des lieux de travail ont été établies en France pour le cuivre et ses composés.

Substance	Pays	VME (ppm)	VME (mg/m ³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m ³)
Cuivre (fumées)	France (VLEP indicative)	-	0,2	-	-
Cuivre (fumées), en Cu	Etats-Unis (ACGIH)	-	0,2	-	-
Cuivre (poussières), en Cu	France (VLEP indicatives)	-	1	-	2
Cuivre (poussières et brouillards) en Cu)	Etats-Unis (ACGIH)	-	1	-	-
Cuivre et ses composés inorganiques	Allemagne (valeurs MAK)	-	0,1 (fraction inhalable)	-	-

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

[49 à 57]

- Prélèvement de la fraction inhalable des particules par pompage de l'atmosphère sur filtre en cassette ;
- Traitement du filtre adapté à la solubilité des composés présents et à la nature du filtre utilisé ;
- Dosage par spectrométrie d'absorption avec flamme, spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite, spectrométrie d'émission à plasma, spectrométrie de masse à plasma ou fluorescence X.

Incendie - Explosion

[1, 7 à 10, 13, 14, 17, 18, 22, 24]

Le cuivre n'est pas un produit inflammable ou explosif en tant que tel. Toutefois, ses fines poussières peuvent avoir des propriétés combustibles et former des mélanges explosifs avec l'air.

Les principaux composés du cuivre mentionnés dans le tableau I sont ininflammables. Le dinitrate de cuivre peut accroître l'intensité d'un feu impliquant un matériau combustible. Dans certaines conditions d'humidité et de température (au dessus de 100 °C), la combustion spontanée de l'oxyde de cuivre peut survenir pour former de l'oxyde de cuivre.

En cas d'incendie impliquant du cuivre, les agents d'extinction recommandés seront exclusivement des poudres spécifiques agissant sur les feux de classe D (feux de métaux).

En raison de la toxicité des fumées émises lors de la combustion du cuivre et de ses composés, les intervenants seront équipés de combinaisons spéciales et d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

[7 à 12, 29 à 34]

Des études ont montré la bioéquivalence entre les différentes formes de composés étudiés dans cette fiche toxicologique. Chez l'animal et l'homme, le cuivre peut être absorbé par voies pulmonaire (poussières ou fumées) et digestive. L'excrétion est rapide, principalement par voie biliaire et fécale. Chez l'homme, en dehors d'une maladie de Wilson ou d'une administration chronique à doses élevées, il n'y a pas d'accumulation du cuivre.

Chez l'animal

Absorption, distribution, métabolisme, élimination

Les données obtenues chez l'animal concernant le devenir du cuivre dans l'organisme sont semblables aux données humaines. Des comportements différents ont cependant été notés chez certains animaux (cf. « Accumulation »).

Accumulation

Des mécanismes métaboliques permettent de maintenir l'homéostasie du cuivre ; ainsi, comme chez l'homme, les études de toxicocinétique menées chez l'animal de laboratoire n'ont pas montré d'accumulation du cuivre dans l'organisme. Cependant, le mouton est connu comme étant une espèce sensible au cuivre, du fait d'une élimination biliaire limitée. Des accumulations de cuivre dues à une diminution de l'excrétion biliaire sont également recensées chez les rats LEC (Long-Evans Cinnamon) et les chiens Bedlington terriers, modèles animaux de la maladie de Wilson.

Bioéquivalence

Des études ont montré la bioéquivalence entre les différentes formes de composés étudiés dans cette fiche toxicologique. Il a été démontré que l'ion Cu^{2+} (forme toxique des composés du cuivre) présent sous forme de sulfate de cuivre a une biodisponibilité similaire ou supérieure aux autres formes de cuivre après administration par voie orale chez le rat. Ainsi, les résultats des études réalisées avec le sulfate de cuivre, ou avec d'autres formes qui libèrent l'ion cuivre, peuvent être extrapolés à toutes les formes de cuivre étudiées dans cette fiche toxicologique en ce qui concerne la toxicologie à doses répétées, la géno-toxicité, la cancérogenèse et la reprotoxicité.

Chez l'homme

Le cuivre est un oligoélément essentiel intervenant dans de nombreux systèmes enzymatiques ; il est également impliqué dans la transcription des gènes et au niveau du système immunitaire.

Le cuivre peut être absorbé par voie pulmonaire sous forme de poussières ou de fumées ; le niveau d'absorption n'est pas connu mais doit dépendre du composé. La biodisponibilité par voie cutanée n'est pas connue. L'absorption digestive varie en fonction de la teneur en cuivre dans le régime alimentaire. Ainsi l'absorption est de 36 % pour un régime équilibré, mais elle peut s'élever jusqu'à 56 % pour un régime à faible teneur, ou au contraire n'être que de 12 % pour un régime très riche en cuivre. L'apport alimentaire quotidien moyen (alimentation plus eau) se situe autour de 1 mg chez l'adulte.

Le cuivre est principalement absorbé au niveau du duodénum et de l'iléon, et dans une moindre mesure par l'estomac ; il est transporté par la circulation portale sous forme liée à l'albumine et à la transcupréine jusqu'au foie où il est incorporé à la coeruleoplasmine (93 % du cuivre circulant) pour être finalement distribué à tous les tissus à partir du sang circulant. Le cuivre ne s'accumule pas dans l'organisme, sauf en cas d'anomalies génétiques comme dans la maladie de Wilson (Affection familiale rare, caractérisée par une accumulation de cuivre dans l'organisme, en particulier le foie, le cerveau et la cornée, responsable d'un tableau de cirrhose et de manifestations neurologiques) ou encore dans le cas d'une administration chronique à doses élevées, où il s'accumule dans le foie. L'excrétion est rapide, principalement par voie biliaire. Il n'y a pas de cycle entéro-hépatique. Des quantités significatives de cuivre lié aux métalloprotéines contenues dans les cellules intestinales de la barrière en brosse sont éliminées par voie fécale ; de plus faibles quantités sont excrétées dans les urines (environ 3 %), la salive, la sueur et les phanères.

Surveillance biologique de l'exposition

Les dosages sanguins et urinaires de cuivre ne sont pas de pratique courante pour la surveillance biologique de l'exposition professionnelle dans la mesure où la corrélation avec l'exposition n'est pas toujours bonne ; de plus, de nombreux facteurs (traitements hormonaux, pathologies thyroïdiennes, hépatiques...) viennent influencer les résultats.

Il n'existe pas de valeur guide professionnelle pour ces paramètres.

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

[7 à 12, 29 à 34]

Le cuivre et ses dérivés présentent des niveaux de toxicité aiguë différents. La plupart sont nocifs par voie orale, nocifs ou toxiques par inhalation et irritants pour les yeux. Ils ne provoquent pas d'effets toxiques par voie cutanée et ne sont ni irritants (excepté le sulfate de cuivre), ni sensibilisants cutanés.

La plupart des composés à base de cuivre sont nocifs par voie orale et/ou nocifs ou toxiques par inhalation (cf. tableau III). Les principaux signes cliniques de toxicité observés dans les études de toxicité aiguë par voie orale et par inhalation consistent en une diarrhée, une dyspnée, une hypoactivité et une ataxie.

La DL50 par voie cutanée chez le rat est supérieure à 2000 mg/kg pour chacun des composés, peu ou pas de signes cliniques de toxicité étant observés.

Irritation

Les dérivés du cuivre ne sont pas ou peu irritants pour la peau du lapin, sauf le sulfate de cuivre actuellement classé « irritant pour la peau » selon le règlement (CE) n°1272/2008.

Concernant l'irritation oculaire chez le lapin, des effets sont observés au niveau de la cornée, de l'iris et de la conjonctive avec la grande majorité des composés ; certains sont considérés comme non irritants alors que d'autres sont irritants voire sévèrement irritants selon les critères de la classification européenne (cf. tableau III).

Sensibilisation

Les dérivés du cuivre ne présentent pas de propriétés de sensibilisation cutanée chez le cobaye dans les tests de maximisation.

		Toxicité par inhalation chez le rat (CL50 en mg/L)	Irritation oculaire
--	--	--	---------------------

	Toxicité par voie orale chez le rat (DL50 en mg/kg)							
	Non classé	Nocif	Non classé	Nocif	Toxique	Non classé	Irritant	Sévèrement irritant
Dihydroxyde de cuivre		451-1280			0,5			X
Oxychlorure de cuivre		950-2006 (rat) 221 (souris)		2,83		X		
Oxyde de dicuivre		300-500		2,92			X	
Bouillie bordelaise	> 2 000			1,97				X
Sulfate de cuivre tribasique		300-500	ND			X		
Sulfate de cuivre pentahydraté		481-666	ND					X
Thiocyanate de cuivre	> 5 000		> 5,86			X		
Oxyde de cuivre	> 2 000				ND	X		
Cuivre sous forme de paillettes, revêtu d'acides aliphatiques		300-500			0,733-1,67	X		
Carbonate de cuivre basique		500-2000		1,03-5,20			X	

Tableau III. Tableau des effets de toxicité aiguë

Toxicité subchronique, chronique

[7 à 12, 29 à 34]

Les études expérimentales relatives à la toxicité subaiguë, subchronique et chronique du cuivre par voie orale, les principaux organes cibles mis en évidence sont le foie, les reins et l'estomac. Des altérations pulmonaires sont observées après exposition par inhalation.

Chez le rat, les organes cibles identifiés après administration de sulfate de cuivre par voie orale pendant 15 ou 90 jours sont le foie (inflammation), les reins (modifications histopathologiques) et l'estomac (hyperplasie et hyperké- ratose). Les paramètres sanguins sont également modifiés. La dose sans effet toxique est de 16 mg Cu/kg/j chez le rat.

La souris semble moins sensible, avec des effets uniquement au niveau de l'estomac et une dose sans effet toxique de 97 mg Cu/kg/j après administration de sulfate de cuivre.

La dose sans effet toxique déterminée dans une étude de 1 an par voie orale chez le chien est de 15 mg Cu/kg/j après administration de gluconate de cuivre. Cependant, le chien ne semble pas être une espèce pertinente pour étudier les effets du cuivre. En effet, le cuivre a tendance à s'accumuler dans le foie plus facilement chez le chien que chez d'autres espèces (rat et homme) ; ceci serait dû à une affinité différente de l'albumine pour le cuivre, la structure de l'albumine du chien est différente de celle d'autres espèces, et à une plus faible excrétion du cuivre via la bile.

Par voie cutanée, l'exposition répétée pendant 21 jours de cuivre (sous forme d'hydroxyde) chez le lapin entraîne des modifications histopathologiques de la peau ainsi qu'une perte de poids corporel chez les animaux traités à 1 000 mg Cu/kg/j : la dose sans effet toxique est fixée à 500 mg Cu/kg/j.

Chez le cobaye, l'exposition par inhalation d'oxychlorure de cuivre entraîne des lésions pulmonaires interstitielles, pouvant conduire à une insuffisance respiratoire. Dans une étude de toxicité par inhalation de 4 semaines chez le rat à la concentration maximale de 2 mg/m³ sous forme d'oxyde de cuivre (I), les modifications histopathologiques de type inflammatoire observées au niveau pulmonaire sont réversibles 13 semaines après l'arrêt de l'exposition.

Chez le rat, l'administration de sulfate de cuivre à la dose de 250 mg Cu/kg/j dans l'alimentation pendant un maximum de 52 semaines entraîne des effets hépatiques (cellules parenchymateuses hypertrophiées et hyperchromatiques, nécrose et réactions inflammatoires) et rénaux (modification des tubules contournés proximaux). Ces effets apparaissent tôt (6 semaines) et sont réversibles sans arrêt de traitement (entre 9 et 15 semaines), une tolérance au cuivre semblant s'installer chez ces animaux.

Sur la base de ces études chroniques disponibles ainsi que d'une étude de 2 ans par voie orale chez le rat, la dose sans effet toxique observée est de 27 mg Cu/kg/j après administration de cuivre sous forme de complexe avec la chlorophylline (sels de sodium et de potassium).

Effets génotoxiques

[7 à 12, 29 à 34]

Les différentes études disponibles tendent à démontrer l'absence d'effets génotoxiques des dérivés du cuivre après administration par voie orale.

Il est important de noter que les tests effectués pour caractériser la génotoxicité des dérivés du cuivre ne suivent que rarement les Bonnes Pratiques de Laboratoire (BPL) et présentent d'importantes déviations aux documents guides. De plus, le profil d'impuretés des lots toxicologiques est souvent inconnu, des impuretés potentiellement génotoxiques pouvant être présentes (certains métaux lourds par exemple).

In vitro

Des résultats négatifs sont obtenus dans plusieurs tests de mutation génique sur bactéries (*Salmonella typhimurium*) avec et sans activation métabolique (tests réalisés avec le sulfate de cuivre, la bouillie bordelaise, l'oxychlorure de cuivre, l'oxyde de dicuivre, le chlorure de cuivre ou dichlorure de cuivre).

Cependant, deux autres tests réalisés in vitro se sont révélés positifs : un test *in vitro* de synthèse non programmée de l'ADN (UDS) avec le sulfate de cuivre (test non conforme aux BPL, résultats non détaillés) et un test d'échange de chromatides sœurs avec le dinitrate de cuivre (test non conforme aux BPL, pas de contrôles positifs, expériences non dupliquées).

In vivo (tests réalisés avec le sulfate de cuivre)

Par voie orale, des résultats négatifs sont obtenus dans un test du micronoyau sur moelle osseuse de souris, dans un test de synthèse non programmée de l'ADN (UDS) sur hépatocytes de rat et dans un test d'aberration chromosomique chez la souris. Ainsi, les dérivés du cuivre peuvent être considérés comme non génotoxiques après administration par voie orale.

Après injection intrapéritonéale de sulfate de cuivre, des résultats positifs sont obtenus dans deux tests réalisés sur moelle osseuse de souris (tests non conformes aux BPL, faible nombre d'animaux, pas de contrôle positif pour l'un des deux, faible nombre de cellules examinées) : test du micronoyau et test d'aberration chromosomique. Un autre test du micronoyau par voie intrapéritonéale sur moelle osseuse de souris se révèle quant à lui négatif. Cependant, la voie intrapéritonéale semble être inappropriée puisque le cuivre ne suit pas son processus normal d'absorption et de distribution.

Au vu de ces résultats obtenus dans des tests réalisés après administration intrapéritonéale de sulfate de cuivre, un potentiel génotoxique par inhalation ne peut être exclu pour les dérivés du cuivre. Cependant, ces résultats obtenus avec du sulfate de cuivre de pureté inconnue doivent être relativisés étant donné la présence potentielle d'impuretés génotoxiques.

Effets cancérigènes

[7 à 12, 29 à 34]

Le cuivre n'est pas cancérigène lors d'études chez le rat.

Chez le rat, l'administration de cuivre sous forme de sulfate pendant 52 semaines maximum à des doses de 150 à 300 mg Cu/kg/j n'a pas mis en évidence d'effet cancérigène. De même, aucun effet néoplasique n'a été observé dans une étude de 2 ans chez le rat après administration de cuivre sous forme de sulfate, de gluconate ou sous forme de complexe avec la chlorophylline (sels de sodium et de potassium), pour des doses allant jusqu'à 80 mg Cu/kg/j.

De plus, la co-administration de cuivre sous forme d'acétate et d'un cancérigène hépatique connu (p-diméthylaminobenzène) pendant 19 mois chez le rat diminue l'incidence et la survenue de tumeurs hépatiques. Le cuivre n'est ni un co-carcinogène, ni un promoteur.

Effets sur la reproduction

[7 à 10, 12, 29 à 33]

Les études sur les fonctions de reproduction et sur le développement menées avec le cuivre ne révèlent pas d'effet toxique particulier ; des effets sont observés uniquement en présence d'une toxicité maternelle.

Fertilité

Dans une étude sur 2 générations chez le rat avec du sulfate de cuivre, les paramètres de la reproduction n'ont pas été modifiés. La dose sans effet toxique pour la reproduction est de 23 mg Cu/kg/j (dose maximale testée). À cette dose, une diminution du poids de la rate a été observée chez les femelles adultes et chez les descendants, en relation avec une consommation alimentaire plus importante ; la dose sans effet toxique est ainsi de 15,2 mg/kg/j.

D'autres études de fertilité chez le rat, la souris et le vison n'ont pas montré d'effets du cuivre (sous forme de sulfate ou de gluconate) sur les paramètres de la reproduction.

Développement

Dans une étude de toxicité sur le développement réalisée par gavage chez le lapin avec du dihydroxyde de cuivre, des effets sur le développement (augmentation du nombre de variations squelettiques) ont été observés à des doses maternotoxiques (9 et 18 mg Cu/kg/j). La dose sans effet toxique pour les mères et pour le développement a été déterminée à 6 mg Cu/kg/j. Cependant, du fait du phénomène de coprophagie existant chez le lapin, celui-ci n'apparaît pas comme étant un bon modèle d'étude de la toxicité du cuivre, molécule excrétée dans les fèces.

Des études réalisées chez le rat et la souris n'ont montré aucun effet embryotoxique ou tératogène à la dose maximale testée de 30 mg Cu/kg/j après administration de cuivre sous forme de gluconate.

Toxicité sur l'Homme

L'inhalation aiguë de fumées d'oxydes métalliques peut provoquer un syndrome pseudo-grippal appelé « fièvre des métaux », et des troubles digestifs, hépatiques voire des atteintes rénales par voie orale. Il est irritant cutané, voire caustique pour la muqueuse pour les sels de cuivre et rarement sensibilisant. L'inhalation chronique peut générer une irritation des voies respiratoires, une pneumoconiose appelée « poumon du viticulteur » et une altération de l'état général. Des cas de cancers pulmonaires ont été rapportés chez des salariés professionnellement exposés au cuivre et à d'autres polluants. Aucune donnée de génotoxicité ou de reprotoxicité n'est disponible chez l'Homme à la date de publication de cette fiche toxicologique.

Les effets adverses résultant de l'exposition professionnelle aux différents stades de production du cuivre (extraction et raffinage) sont vraisemblablement dus aux importantes quantités d'oxydes de soufre générées et à la présence d'impuretés telles que l'arsenic et l'antimoine, dans les minerais de cuivre. En revanche, les effets plus spécifiques du cuivre sont décrits dans le cadre des travaux d'usinage ou de soudure ainsi qu'en utilisation agricole comme fongicide sous forme de sulfate.

Toxicité aiguë

[32, 37, 39 à 42]

Inhalation

L'inhalation des fumées d'oxydes métalliques chez les soudeurs est susceptible d'entraîner un syndrome de type pseudo-grippal transitoire appelé fièvre des métaux, survenant dans un délai de 3 à 10 h après l'exposition ; il est caractérisé par une fièvre accompagnée de frissons, sueurs, d'une toux sèche, d'une dyspnée, de myalgies et arthralgies, parfois de nausées avec sensation de goût métallique et céphalées ; une hyperleucocytose est fréquemment observée. Les symptômes régressent spontanément en 24 à 48 h. Une certaine tolérance peut se développer chez les sujets exposés de façon répétée et rapprochée. Une étude récente a montré que des soudeurs ayant des antécédents de fièvre des métaux (pas seulement dus au cuivre) avaient un risque accru (OR : 7,4, IC 1,97 - 27,45) de survenue de symptômes suggérant un asthme lié au soudage.

Voie cutanée

Les solutions concentrées des sels hydrosolubles du cuivre - dont le sulfate de cuivre - ont des propriétés caustiques pour les muqueuses.

Quelques rares cas de dermatites de contact ont été décrits chez des travailleurs exposés au cuivre métallique et à ses composés.

Un cas d'eczéma siégeant à l'extrémité des doigts a été rapporté chez un électricien, il présentait exclusivement une réaction positive lors d'un test cutané au chlorure de cuivre à 5 %.

Plusieurs études ont montré que les réactions de sensibilisation au cuivre sont extrêmement rares. Les patients qui réagissent positivement étaient également sensibilisés au nickel ou à d'autres métaux. Un grand nombre de tests positifs n'ont pas de pertinence clinique et correspondent plutôt à de faux positifs par irritation.

Voie orale

L'intoxication aiguë par voie orale se rencontre rarement en dehors des ingestions volontaires suicidaires ou dans la maladie de Wilson. L'ingestion de sels de cuivre, parmi lesquels le sulfate est le plus fréquemment incriminé, entraîne des troubles digestifs sévères de type nausées, vomissements, douleurs épigastriques, parfois hémate-mèse, diarrhée et méléna pouvant provoquer une déshydratation avec hypotension ; survient ensuite une atteinte hépatique avec hépatomégalie, ictère de sévérité variable, élévation des transaminases, hyperbilirubinémie, traduisant une nécrose centrolobulaire. Hémolyse et atteinte rénale glomérulaire et tubulaire peuvent compliquer l'évolution. Celle-ci est fréquemment fatale en cas d'ingestion de doses massives (la dose thérapeutique, à visée émétique, du sulfate de cuivre est de 300 mg).

Toxicité chronique

[37, 43 à 48]

Les pathologies respiratoires associées à l'exposition professionnelle au cuivre métallique et à ses sels sont assez peu décrites, malgré des usages extrêmement répandus et variés.

L'inhalation chronique de fumées ou de poussières de cuivre entraîne une irritation des voies aériennes supérieures de sévérité variable, pouvant aller jusqu'à provoquer des ulcérations ou des perforations de la cloison nasale. L'exposition respiratoire répétée et sans protection à la bouillie bordelaise peut provoquer l'apparition d'une pneumoconiose appelée « vineyard sprayers's lung » ou poumon du viticulteur, comme cela a été décrit chez des applicateurs portugais. Certains travailleurs peuvent rester asymptomatiques, avec, à la radio pulmonaire, quelques rares opacités nodulaires aux bases. D'autres sujets présentent des accès de fatigue, perte d'appétit, perte de poids, accompagnés d'une dyspnée, avec un aspect micronodulaire diffus ou de miliaire à la radio. Dans les formes aiguës, les infiltrats nodulaires évoluent vers la formation de cavités et sont accompagnés de fièvre, de toux, d'expectorations purulentes et hémoptoïques. Ces lésions nodulaires interstitielles vont confluer puis évoluer vers des lésions granulomateuses et une fibrose massive dans les formes chroniques. Une atteinte hépatique - fibrose, cirrhose micronodulaire, angiosarcome - a été décrite également. Des dépôts de cuivre sont fréquemment retrouvés dans le matériel de biopsie pulmonaire et hépatique.

Effets génotoxiques

Pas de donnée.

Effets cancérogènes

[37, 48]

Un cas d'angiosarcome pulmonaire révélé par une hémorragie pulmonaire massive a été décrit chez un sujet employé dans une mine de cuivre. Un excès de cancers pulmonaires est rapporté chez les travailleurs de fonderies de cuivre, ceux-ci sont vraisemblablement liés à l'exposition concomitante à d'autres polluants tels que le trioxyde d'arsenic ou le dioxyde de soufre.

Effets sur la reproduction

Pas de donnée.

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 2^e trimestre 2013

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.

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).

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Circulaires du 10 mai 1984 et du 13 mai 1987 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).

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.

Travaux interdits

- Salariés sous contrat de travail à durée déterminée et salariés temporaires : art. D 4154-1 à D. 4154-4, art. R.4154-5 et D.4154-6 du Code du travail.

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** cuivre et ses composés :

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 modifié du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE L 353 du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du cuivre et de ses composés, harmonisés selon les deux systèmes (règlement et directive 67/548/CEE) figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. Les classifications sont :

selon le règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

- Sulfate de cuivre
 - Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4 (*) ; H 302
 - Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2 ; H 319
 - Corrosion/irritation cutanée, catégorie 2 ; H 315
 - Dangers pour le milieu aquatique. Danger aigu, catégorie 1 ; H 400
 - Dangers pour le milieu aquatique. Danger chronique, catégorie 1 ; H 410
- Chlorure de cuivre
 - Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4 (*) ; H 302
 - Dangers pour le milieu aquatique. Danger aigu, catégorie 1 ; H 400
 - Dangers pour le milieu aquatique. Danger chronique, catégorie 1 ; H 410
- Oxyde de dicuivre
 - Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4 (*) ; H 302
 - Dangers pour le milieu aquatique. Danger aigu, catégorie 1 ; H 400
 - Dangers pour le milieu aquatique. Danger chronique, catégorie 1 ; H 410

(*) Cette classification est considérée comme une classification minimale ; la classification dans une catégorie plus sévère doit être appliquée si des données accessibles le justifient.

selon la directive 67/548/CEE

- Sulfate de cuivre
 - Nocif ; R 22
 - Irritant ; R 36/38
 - Dangereux pour l'environnement ; R 50-53
- Chlorure de cuivre
 - Nocif ; R 22
 - Dangereux pour l'environnement ; R 50-53
- Oxyde de dicuivre
 - Nocif ; R 22
 - Dangereux pour l'environnement ; R 50-53

Par ailleurs, dans le cadre de la directive « biocide » 98/8/CE, les classifications suivantes ont été proposées en 2011 pour les substances dihydroxyde de cuivre (N° CAS = 20427-59-2), oxyde de cuivre (N° CAS = 1317-38-0) et carbonate de cuivre basique (N° CAS = 12069-69-1) ; ces classifications sont dans l'attente d'une inscription officielle à l'annexe VI du règlement CLP :

Noms chimiques	Proposition de classification selon le règlement (dit CLP) CE n°1272/2008 modifié	Proposition de classification selon la directive 67/548/CEE

Dihydroxyde de cuivre (N° CAS = 20427-59-2)	<ul style="list-style-type: none"> Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4 ; H 302 Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3, H 331 Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 1, H 318 Dangers pour le milieu aquatique. Danger aigu, catégorie 1 ; H 400 Dangers pour le milieu aquatique. Danger chronique, catégorie 1 ; H 410. 	<ul style="list-style-type: none"> Nocif, R 22 Toxique, R 23 Irritant, R 41 Dangereux pour l'environnement, R 50/53.
Oxyde de cuivre (N° CAS = 1317-38-0)	<ul style="list-style-type: none"> Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 4 ; H 332 Dangers pour le milieu aquatique. Danger aigu, catégorie 1 ; H 400 Dangers pour le milieu aquatique. Danger chronique, catégorie 1 ; H 410. 	<ul style="list-style-type: none"> Nocif, R 20 Dangereux pour l'environnement, R 50/53.
Carbonate de cuivre basique (N° CAS = 12069-69-1)	<ul style="list-style-type: none"> Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 4 ; H 332 Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4 ; H 302 Dangers pour le milieu aquatique. Danger aigu, catégorie 1 ; H 400 Dangers pour le milieu aquatique. Danger chronique, catégorie 1 ; H 410. 	<ul style="list-style-type: none"> Nocif, R 20 Nocif, R 22 Dangereux pour l'environnement, R 50/53.

b) **mélange** (préparations) contenant des composés du cuivre :

- 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.

Interdiction / Limitations d'emploi

Produits biocides

Ils sont soumis à la réglementation biocides (articles L. 522-1 et suivants du Code de l'environnement). À terme, ces produits seront soumis à des autorisations de mise sur le marché.

Le cuivre et certains de ses composés ont été identifiés comme substances actives biocides et notifiées pour différents types de produits biocides (TP) en annexe II du règlement (CE) n° 1451/2007, dans le cadre d'un programme d'évaluation européen.

La mise sur le marché et l'utilisation du cuivre et de certains de ses composés pour différents types de produits ou usages mentionnés dans cette annexe ont été interdits ; par exemple :

- L'utilisation du cuivre (CAS : 7440-50-8) est interdite en France à partir du 1^{er} août 2013 pour les types de produit suivants : (TP2) « Désinfectants utilisés dans le domaine privé et dans le domaine de la santé publique et autres produits biocides », (TP4) « Désinfectants pour les surfaces en contact avec les denrées alimentaires et les aliments pour animaux », (TP5) « Désinfectants pour eau de boisson » et (TP11) « Protection des liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication » (arrêté du 17 juillet 2012) ;
- L'utilisation du sulfate de cuivre (CAS : 7758-98-7) est interdite en France à partir du 1^{er} août 2013 pour les types de produit suivants : (TP1) « Produits biocides destinés à l'hygiène humaine », (TP4) « Désinfectants pour les surfaces en contact avec les denrées alimentaires et les aliments pour animaux » (arrêté du 17 juillet 2012).

Pour plus d'information, consulter le ministère chargé de l'Environnement.

Produits phytopharmaceutiques

Ils sont soumis à autorisation de mise sur le marché (article L.253-1 du Code rural).

L'hydroxyde de cuivre (CAS : 20427-59-2), l'oxyde de dicuivre (CAS : 1317-39-1), l'oxychlorure de cuivre (CAS : 1332-40-7), la bouillie bordelaise (CAS : 8011-63-0) et le sulfate de cuivre tribasique (CAS : 12527-76-3) sont actuellement inscrits sur la liste des matières actives pesticides autorisées au niveau de l'Union européenne et au niveau français.

Pour plus d'information, consulter le ministère chargé de l'Agriculture.

Protection de la population

Article L. 1342-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73 et articles R. 1342-1 à 1342-12 du Code de la santé publique :

- détention dans des conditions déterminées (art. R 5132-66) ;
- étiquetage (cf. § Classif. & étiquetage) ;
- cession réglementée (art. R 5132-58 et 5132-59).

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 au 1er janvier 2017 (www.unece.org/fr/trans/danger/publi/adr/adr2017/17contentsf.html). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

Au point de vue technique

Stockage

- Stocker le cuivre et ses composés en l'absence de toute humidité, dans des locaux frais et bien ventilés, à l'abri de toute source de chaleur ou d'ignition (rayonnements solaires, flammes, étincelles...) et à l'écart des produits incompatibles tels que les agents oxydants, les agents réducteurs, les bases fortes et les acides.
- Interdire de fumer.
- Mettre le matériel électrique, y compris l'éclairage, en conformité avec la réglementation en vigueur.
- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où sont utilisés le cuivre et ses composés.

En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par les produits, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Prévenir toute inhalation de poussières, de fumées ou de brouillards. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des poussières, fumées ou brouillards à leur source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certaines opérations exceptionnelles de courte durée ; leur choix dépend des conditions de travail ; si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre anti-aérosols de type P2 ou P3 selon le composé. Pour des interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire autonome isolant est nécessaire.
- Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère.
- Éviter tout contact des produits avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des équipements de protection individuelle : vêtements de travail, masques, gants (par exemple en caoutchouc nitrile, caoutchouc butyle, chlorure de polyvinyle et polychloroprène comme pour les substances sous forme solide (d'après fiches de données de sécurité, [1, 17]) et lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.
- Ne pas boire ou manger dans les ateliers. Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : passage à la douche, lavage soigneux des mains après manipulation et changement de vêtements après le travail, rangement séparé des vêtements de ville et des vêtements de travail. L'employeur assurera l'entretien et le lavage fréquent des vêtements de travail qui devront rester dans l'entreprise.
- Prévoir l'installation de douches de sécurité et de fontaines oculaires dans les ateliers où les produits sont manipulés de façon constante.
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du cuivre ou ses composés sans prendre les précautions d'usage [58].
- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par le cuivre et ses composés.
En cas de déversement accidentel de cuivre ou d'un de ses composés solides, récupérer immédiatement les déchets - en évitant de générer des poussières - dans des récipients prévus à cet effet, propres et secs, résistants et étanches. Lorsqu'il s'agit d'un composé soluble du cuivre, laver à grande eau la surface souillée.
En cas de déversement accidentel de liquide contenant des composés solubles du cuivre, récupérer le produit après l'avoir recouvert de matériau absorbant inerte et non combustible (sable, vermiculite). Laver ensuite à grande eau la surface souillée.
- Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

Au point de vue médical

- On évitera d'affecter à un poste comportant un risque d'exposition au cuivre ou à ses composés des sujets présentant une pathologie respiratoire chronique. L'examen clinique à l'embauche peut être complété par la réalisation d'une radiographie de thorax standard et d'explorations fonctionnelles respiratoires qui serviront d'examen de référence.
- Lors des examens périodiques, on recherchera des signes locaux d'irritation du nez, de la gorge, des voies respiratoires et des yeux. La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires seront déterminées par le médecin du travail en fonction de l'importance de l'exposition. Les examens complémentaires d'embauchage pourront être répétés à intervalles réguliers.
- Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipoison régional.
- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau tiède pendant au moins 15 minutes. La survenue ou la persistance d'une rougeur, d'une douleur ou de troubles visuels après ce lavage impose un examen par un ophtalmologiste.
- En cas de projection cutanée, laver immédiatement à l'eau pendant au moins 15 minutes. En cas de survenue d'une rougeur ou d'une douleur, montrer à un médecin.
- En cas d'inhalation massive de poussières, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires pour les sauveteurs.
- En cas d'ingestion de sels de cuivre, ne pas faire vomir.
- Dans les deux derniers cas, mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Faire transférer la victime à l'hôpital en ambulance médicalisée pour bilan clinique et éventuellement des examens complémentaires (fonction respiratoire ou tube digestif), surveillance et traitement symptomatique si nécessaire.

Bibliographie

- 1 | In : Information on Registered Substances, ECHA (European Chemicals Agency), 2013. (www.echa.europa.eu)
- 2 | Copper-Copper alloys- Copper compounds. In : Seidel A (ed) - Kirk- Othmer Encyclopedia of chemical technology, 5th ed. Vol. 7. New York : J Wiley Interscience ; 2004 : 670-783.
- 3 | The Merck index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biological. 14th ed. Whitehouse Station : Merck and Co ; 2006.
- 4 | Lauwerys R - Cuivre. Toxicologie industrielle et intoxication professionnelles. 5^e éd. Paris : Masson ; 2007 : 271-276.
- 5 | INERIS, 2010. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : cuivre, composés et alliages, DRC-10-102861-01255A, 82 p. (www.ineris.fr/substances/fr/)
- 6 | INERIS, 2005. Données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : cuivre et ses dérivés, DRC-02-25590-02DF54, 66 p.

- 7 | Copper (II) hydroxyde (PT08) Assessment Report Annex I, ESIS, September 2011 (<https://www.echa.europa.eu>).
- 8 | Copper (II) oxide (PT08) Assessment Report Annex I, ESIS, September 2011 (<https://www.echa.europa.eu>).
- 9 | Basic copper carbonate (PT08) Assessment Report Annex I, ESIS, September 2011 (<https://www.echa.europa.eu>).
- 10 | Copper, Copper II sulphate pentahydrate, copper (I) oxide, copper (II) oxide, dicopper chloride trihydroxide, Voluntary Risk Assessment Report, European Copper Institute, 2008. (www.echa.europa.eu).
- 11 | Toxicological Profile for Copper, ATSDR, 2004. (www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=206&tid=37)
- 12 | IPCS INCHEM, Copper, Environmental Health Criteria EHC 200, International Programme on Chemical Safety, WHO 1998 (www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc200.htm).
- 13 | Dinitrate de cuivre. In : Répertoire toxicologique. CSST, 2012 (<http://www.reptox.csst.qc.ca/>).
- 14 | Copper (II) nitrate. In : Gestis-databank on hazardous substances. BGIA, 2012 (<https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index-2.jsp>).
- 15 | Dicopper chloride trihydroxide. In : Gestis-databank on hazardous substances. BGIA, 2012 (<https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index-2.jsp>).
- 16 | Copper (II) chloride. In : Gestis-databank on hazardous substances. BGIA, 2012 (<https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index-2.jsp>).
- 17 | Copper, powder. In : Gestis-databank on hazardous substances. BGIA, 2012 (<https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index-2.jsp>).
- 18 | Copper (II) acetate. In : Gestis-databank on hazardous substances. BGIA, 2012 (<https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index-2.jsp>).
- 19 | Pascal P. - Nouveau traité de chimie minérale, Volume 3, Paris, Masson et Compagnie ; 1957 : 155-421.
- 20 | Copper (II) acetate. In : HSDB. NLM, 2009 (www.toxnet.nlm.nih.gov/).
- 21 | Copper chloride hydroxide (CAS : 1332-65-6). In : HSDB. NLM, 2009 (www.toxnet.nlm.nih.gov/).
- 22 | Cupric sulfate. Fiche IPCS. ICSC 0751, 2006 (<https://www.cdc.gov/niosh/>).
- 23 | Copper (I) oxide. Fiche IPCS. ICSC 0421, 2007 (<https://www.cdc.gov/niosh/>).
- 24 | Pohanish RP, Greene SA - Wiley guide to chemical incompatibilities. 3rd edition. Hoboken : John Wiley and sons ; 2009 : 1110 p.
- 25 | Cuivre de l'hydroxyde de cuivre (CAS : 20427-59-2). In : *Agritox*, 2010 (<https://www.anses.fr/fr>).
- 26 | Cuivre de l'oxyde cuivreux (CAS : 1317-39-1). In : *Agritox*, 2010 (<https://www.anses.fr/fr>).
- 27 | Cuivre. Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France ; Aide-mémoire technique, 2012, ED 984. (www.inrs.fr).
- 28 | Copper. In : Guide to Occupational Exposure Values. Cincinnati : ACGIH ; 2012.
- 29 | Review report for the active substance Copper compounds finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 23 January 2009 in view of the inclusion of Copper compounds in Annex I of Directive 91/414/EEC - SANCO/150/08 final, 26 may 2009 (https://ec.europa.eu/commission/index_fr).
- 30 | Conclusion on the peer review of copper compounds. EFSA Scientific Report (2008) 187, 1-101. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance Copper (I), copper (II) variants namely copper hydroxide, copper oxychloride, tribasic copper sulfate, copper (I) oxide, Bordeaux mixture, EFSA, 2008 (www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/187r.htm).
- 31 | Copper. Draft Assessment Report Volume 1, Level 2, Overall conclusions. EFSA, avril 2007.
- 32 | Copper. Draft Assessment Report Volume 3, Annex B.6, Toxicology and metabolism. EFSA, avril 2007.
- 33 | Copper (II) carbonate (PT08), Competent Authority Report, Document I, 2007. (https://ec.europa.eu/isa2/home_en).
- 34 | Evaluation on copper compounds, 1st review of their use in antifouling products, Advisory Committee on Pesticides, Issue N° 183, Pesticides Safety Directorate, 1999. (www.pesticides.gov.uk/Resources/CRD/ACP/183_copper_compounds.pdf).
- 35 | CLH report. Proposal for harmonised classification and labelling, october 2010 (<https://echa.europa.eu/fr/home>).
- 36 | Ralph A, Mc Ardle H - Copper metabolism and requirements in the pregnant mother, her fetus, and children. A critical review. International copper association, LTD. New York, 2001.
- 37 | Bingham E, Cohrssen B, Powell CH (Eds) - Patty's Toxicology. Cu. 5th ed. Vol 2. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : pp. 598-610.
- 38 | Base de données Biotox. INRS. Consultable sur le site (www.inrs.fr).
- 39 | Martindale. The extra Pharmacopoeia. 31^e Ed, Reynolds, Londres, 1996.
- 40 | INRS. Maladies respiratoires professionnelles. DMT n° 108, 4^e trimestre 2006, 498-499.
- 41 | El-Zein M, Infante-Rivard C, Malo JL, Gautrin D - Is metal fume fever a determinant of welding respiratory symptoms and/or increased bronchial responsiveness? *Occup Environ Med.*, 2005, 62, 10 : 688-94.
- 42 | Wohrl S, Hemmer W, Focke M, Gotz M, Jarisch R - Copper allergy. *J. Am. Acad. Dermatol.*, 2001, 45 : 863-70.
- 43 | Kelleher P et al. - Inorganic dust pneumonias : the metal-related parenchymal disorders. *Environ Health Persp*, 2000, 108, supp 4 : 685-696.
- 44 | Pimentel JC & Menezes AP - *American Review of Respiratory Disease*, 1975, 3 : 189-195.
- 45 | Pimentel JC & Menezes AP - Liver disease in vineyard sprayers. *Gastroenterology*, 1977, 72 (2) : 275-283.
- 46 | Plamenac P et al. - Cytologic changes of the respiratory tract in vineyard spraying workers. *Eur J Respir Dis*, 1985, 67 : 50-55.
- 47 | Dagli et al. - Interstitial lung disease in coppersmiths in high serum copper levels. *Biol Trace Elem Res*. 2010, 137 (1) : 63-8.

- 48 | Spragg RG, Wolf PL, Haghghi P, Abraham JL, Astarita RW - Angiosarcoma of the lung with fatal pulmonary hemorrhage. *Am J Med*, 1983, 74(6) : 1072-1076.
- 49 | Norme NF ISO 15202-1 (Indice de classement : X 43-265-1) : Air des lieux de travail. Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif. Partie 1 : échantillonnage (juillet 2012).
- 50 | Norme NF ISO 15202-2 (Indice de classement : X 43-265-2) : Air des lieux de travail. Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif. Partie 2 : préparation des échantillons (mars 2012).
- 51 | Norme NF ISO 15202-3 (Indice de classement : X 43-265-3) : Air des lieux de travail. Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif. Partie 3 : analyse (décembre 2005).
- 52 | Métaux - Métalloïdes. Fiche 003. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2008 (www.inrs.fr/metropol/).
- 53 | Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing). Method 7300. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition. NIOSH, 2003 (www.cdc.gov/niosh/nmam).
- 54 | Copper (dust and fume), as Zn. Method 7029. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition. NIOSH, 1994 (www.cdc.gov/niosh/nmam).
- 55 | MDHS 91. Metals and metalloids in workplace air by X-ray fluorescence spectrometry. HSE, 1998 (www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/).
- 56 | Qualité de l'air. Air des lieux de travail. Dosage d'éléments présents dans l'air des lieux de travail par spectrométrie atomique. Norme NF X43-275. La Plaine Saint Denis : AFNOR ; 2002 : 35 p.
- 57 | Norme NF ISO 30011 (Indice de classement : X 43-207) : Air des lieux de travail. Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif. Décembre 2010, 37 p.
- 58 | Cuves et réservoirs. Recommandation CNAMTS R 435. Paris : INRS. 2008.