

# Le Risque Chimique



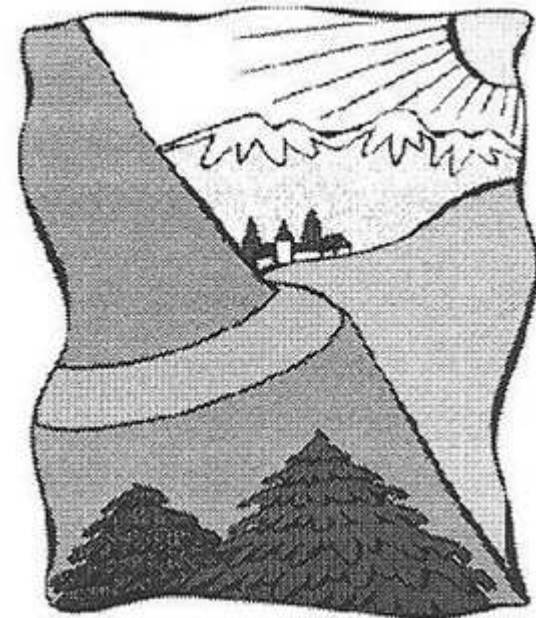
# Notions de base et généralités

**Qu'est-ce que le risque chimique?**

# Définition Danger / Risque

Dans ce paysage montagneux, une route a été construite.

**En quoi est-elle dangereuse?**

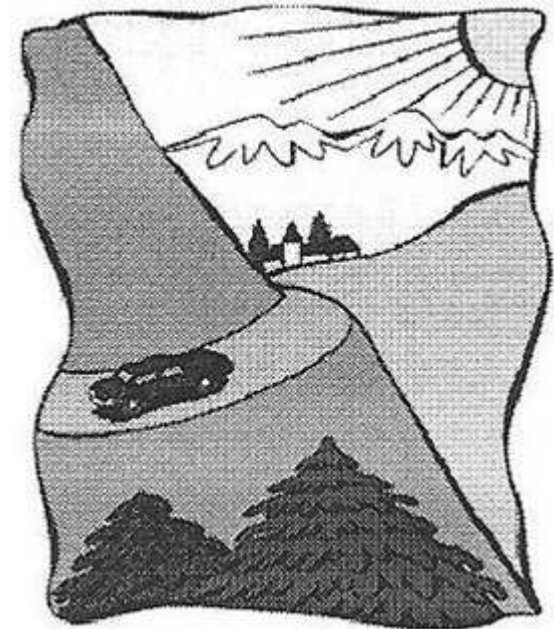


*Elle est DANGEREUSE car elle est étroite, avec des virages très serrés et elle est bordée d'un précipice!...*

# Définition Danger / Risque

Une voiture apparaît sur la route près d'un virage

**Le conducteur court-il un RISQUE?**

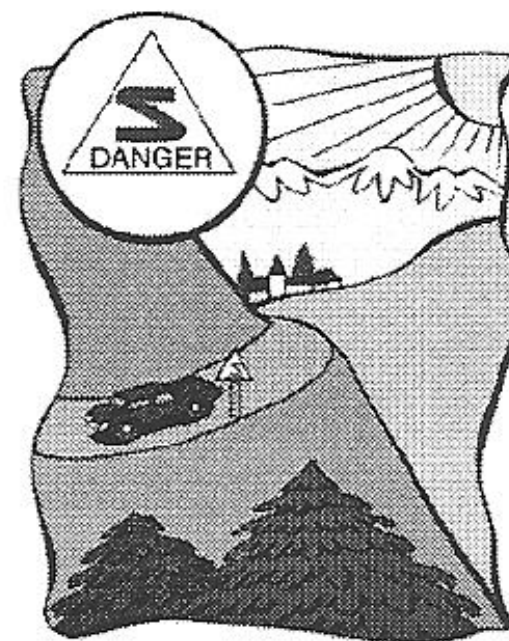


*Il y a RISQUE, lorsqu'un bien ou une personne, se trouve exposé à un DANGER.  
C'est le cas de cet automobiliste qui, s'il ne conduit pas prudemment, risque de tomber dans le précipice!...*

# Prévention ou protection?

Un panneau de signalisation « VIRAGES DANGEREUX » a été installé.

**S'agit-il d'une mesure de PREVENTION ou de PROTECTION?**

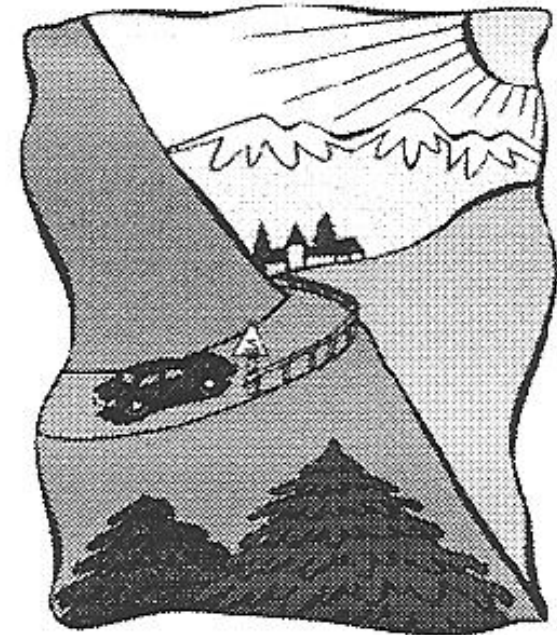


*Le panneau « Virages dangereux » est chargé de PREVENIR les conducteurs que la route est dangereuse!...*

# Prévention ou protection?

Une barrière de sécurité a été ajoutée.

**S'agit-il d'une mesure de PREVENTION ou de PROTECTION?**

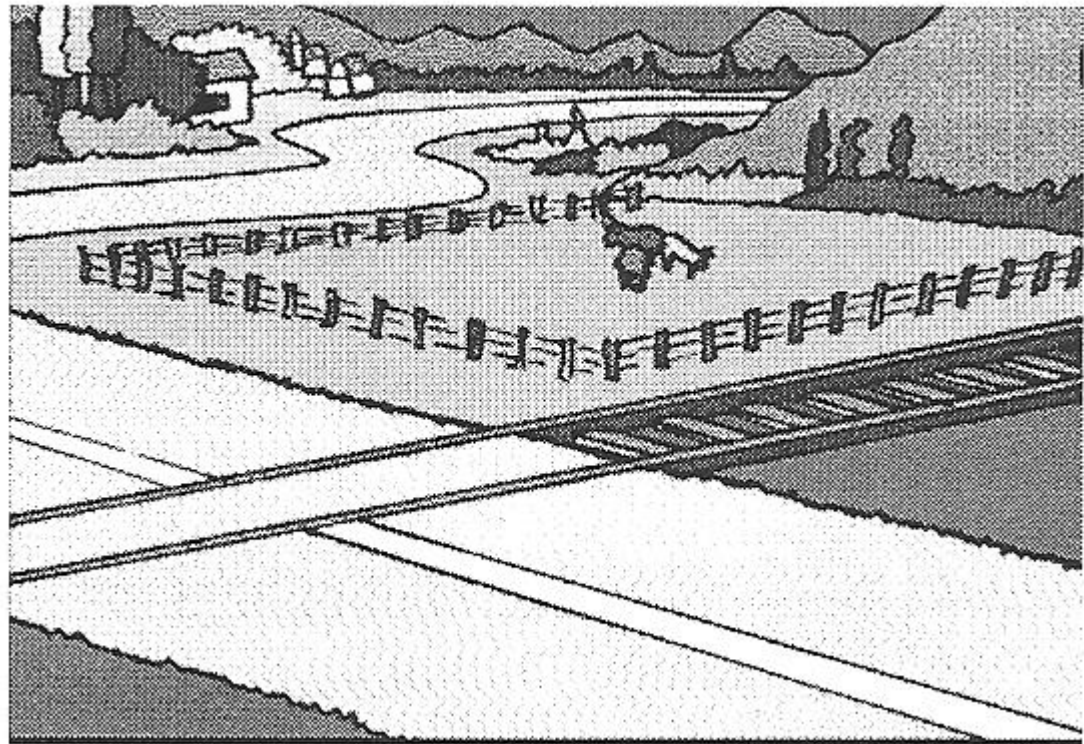


*C'est une mesure de PROTECTION destinée à maintenir la voiture sur la route et à empêcher sa chute dans le ravin dans la mesure du possible en fonction de la vitesse du véhicule.*



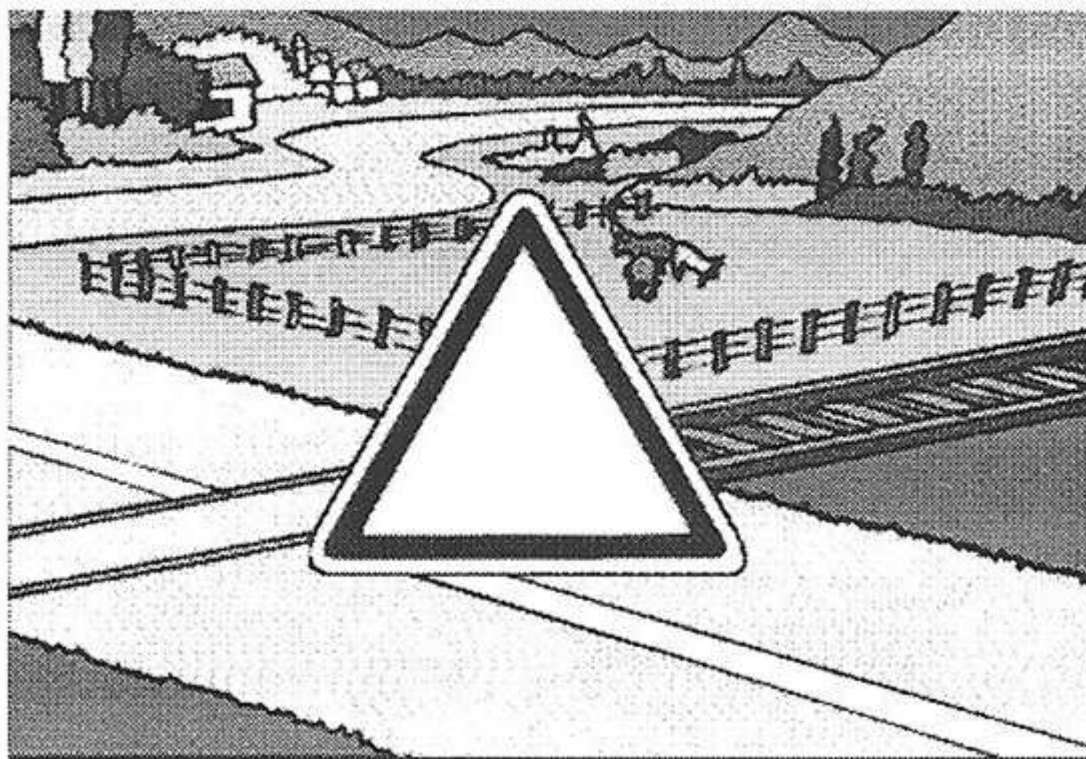
# Limiter le RISQUE?

- Une ligne de chemin de fer traverse une route
- Il existe un risque important de collision entre le train et les usagers de la route
- Il s'agit de tout mettre en œuvre pour limiter ce risque



# Limiter le RISQUE?

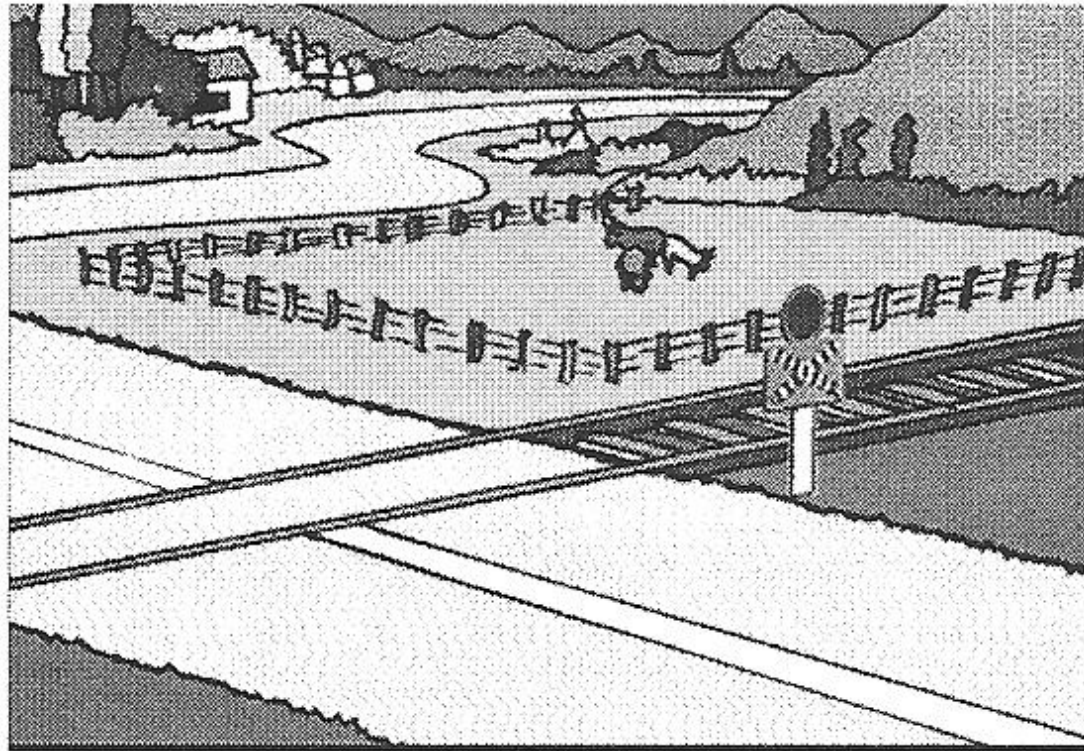
- La première chose à faire consiste à prévenir les usagers du croisement de la route et de la voie de chemin de fer
- Pour cela il faut placer des panneaux routiers pour que les voitures commencent à ralentir, puis un signalement lumineux clignotant...





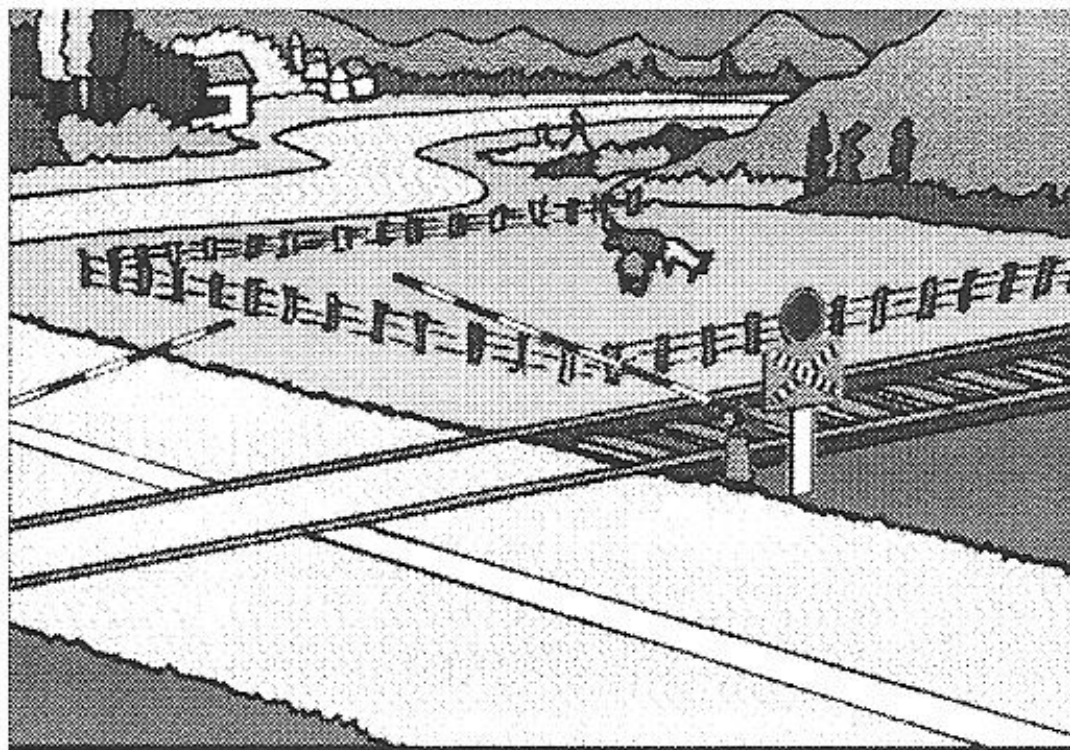
# Limiter le RISQUE?

- Cependant, on peut aller plus loin dans les mesures de prévention
- On peut rajouter des barrières qui se ferment automatiquement avant l'arrivée d'un train, pour empêcher les voitures de traverser la voie ferrée



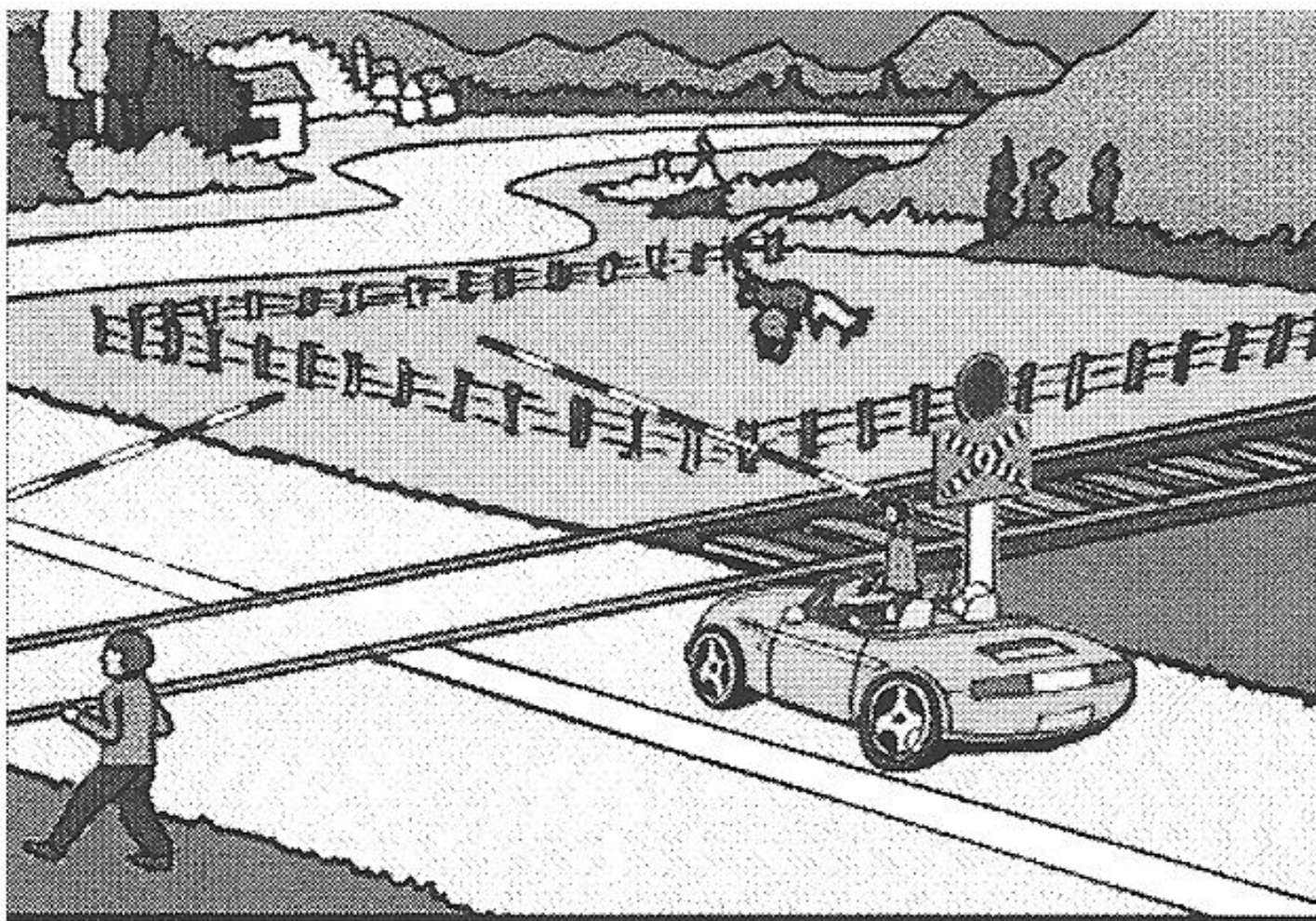
# Limiter le RISQUE?

- Par la mise en place de toutes ces mesures de prévention, la sécurité du croisement a été améliorée pour les usagers de la route
- Pourtant, l'ensemble de ces mesures n'est pas totalement efficace. En effet, un conducteur imprudent et trop pressé peut tenter de passer avant la fermeture des barrières, un piéton peut aussi tenter l'aventure...





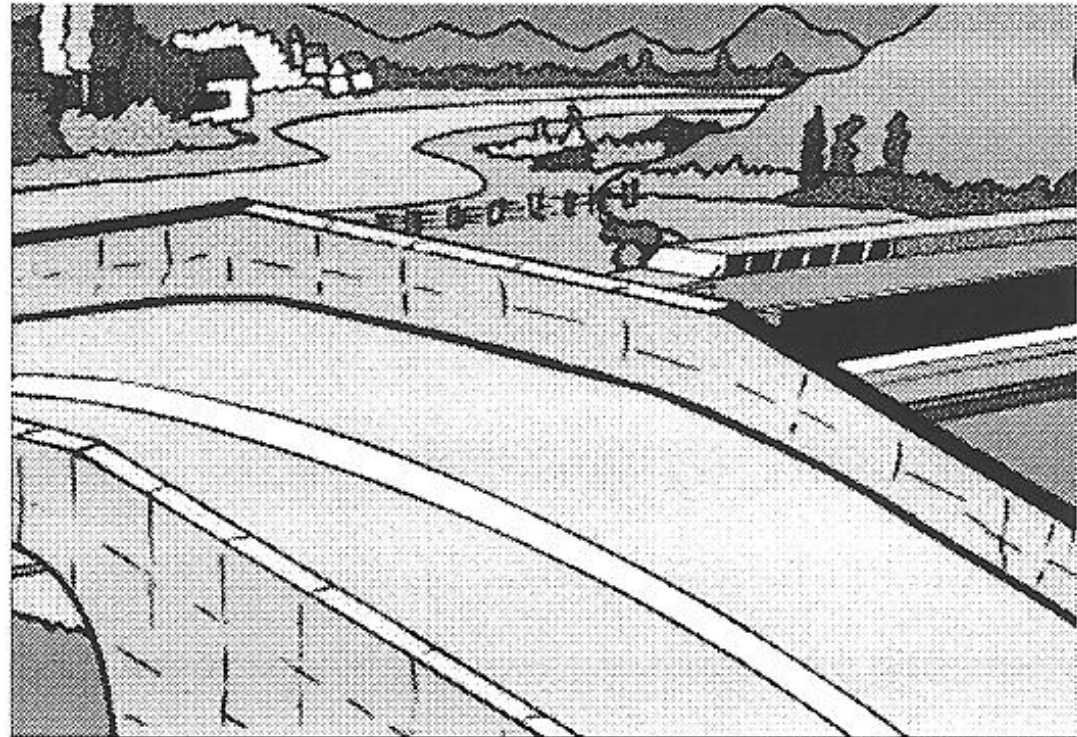
# Limiter le RISQUE?





# Limiter le RISQUE?

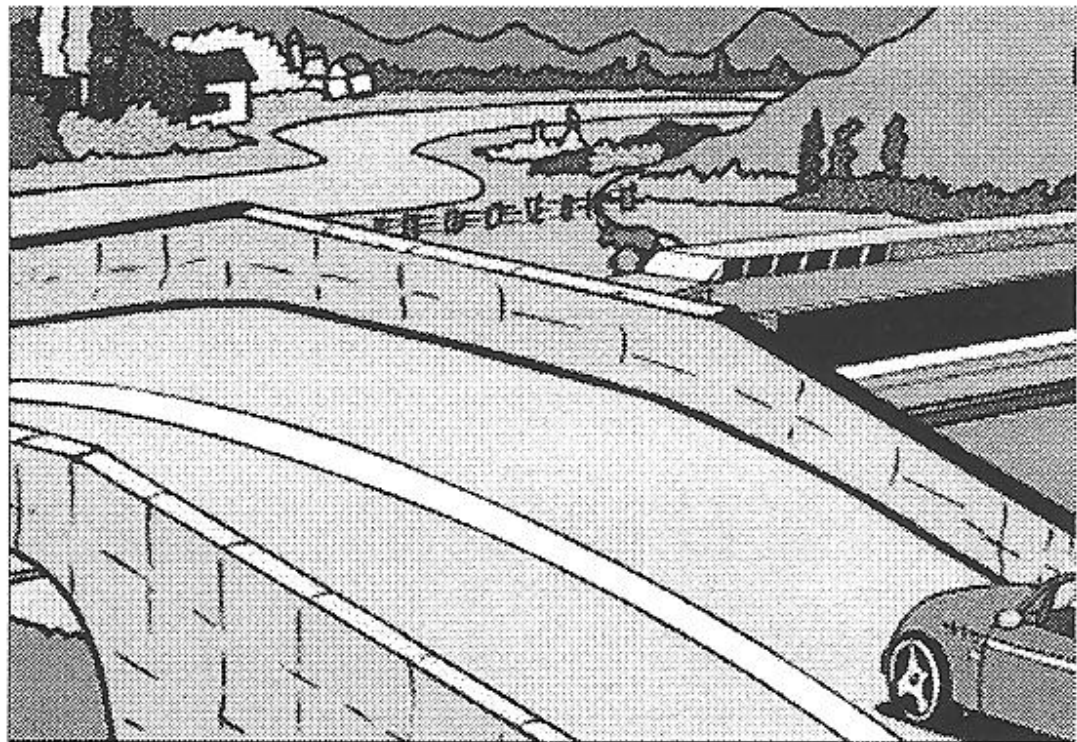
- On peut encore améliorer de façon importante la sécurité en construisant un pont
- Grâce au pont, on a rendu complètement indépendantes les circulations routières et ferroviaires





# Limiter le RISQUE?

- Une voiture apparaît en bas à droite de l'écran, elle va maintenant emprunter le pont et passer au dessus de la ligne de chemin de fer
- Existe-t-il toujours un risque de collision entre la voiture et le train?



# Limiter le RISQUE?

« Toutes les substances sont des poisons. Aucune n'échappe à la règle. Seule la dose différencie le poison du remède. »

Paracelse (1483-1541)



Fer carence : anémie  
excès (hypersidérémie) : hépatotoxicité.

vitamine C : 11 900 mg/kg

caféine : 192 mg/kg

sel de table : 3 000 mg/kg

digitaline : 5 à 10 mg/kg

strychnine : 1 mg/kg

cyanure : ,5 à 3,0 mg/kg

dioxine : 0,02 mg/kg (0,001 mg/kg pour le chien)

toxine botulique : 1 ng/kg

# 1 Le produit chimique





# 1.1 Définition

Direction de la Technologie

## Qu'est-ce qu'un produit chimique?

Nous utilisons tous des produits chimiques, que ce soit lors d'activités professionnelles ou domestiques.

On dénombre actuellement sur le marché plus de 100.000 substances pures, qui, par mélange, donnent des millions de préparations.

Les produits chimiques sont utiles, voir indispensables, car ils sont actifs.

Mais parce qu'ils sont actifs, certains peuvent être dangereux pour la santé.

On parle communément de « produits chimiques ».

On distingue :

- les **substances** : éléments chimiques (atomes) et leurs composés
- les **préparations** : mélanges composés d'au moins deux substances





## 1.2 La réaction chimique

- Une réaction chimique est un événement au cours duquel les espèces chimiques se transforment
- Certaines transformations ne sont pas des réactions chimiques.  
Par exemple : du papier qui se déchire, un glaçon qui fond, de l'alcool qui s'évapore.
- Les principaux critères de reconnaissance d'une réaction chimique (qui ne sont pas absolus) sont :
  - changement de couleur
  - échauffement
  - apparition d'un gaz (effervescence)
  - apparition d'un solide
  - ... Ou rien !

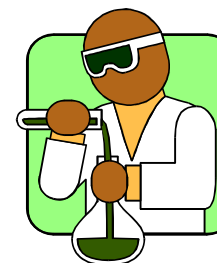
## 1.3 Où les trouve-t-on?

- Dans tous les secteurs d'activités



Non seulement dans l'industrie chimique qui les produit, mais dans tous les secteurs d'activités où ils sont utilisés pour leurs propriétés spécifiques, du garage à l'entreprise textile, du laboratoire à la société commerciale, de la grande entreprise à la P.M.E...

- A la plupart des postes de travail



Tout d'abord aux postes qui ont pour vocation de transformer ou d'utiliser les produits chimiques, dans les ateliers, les laboratoires, mais aussi dans les magasins de stockage, les locaux techniques et jusque dans les bureaux des secrétaires où l'on trouve des flacons de correcteur et des tubes de colle qui contiennent souvent des produits nocifs

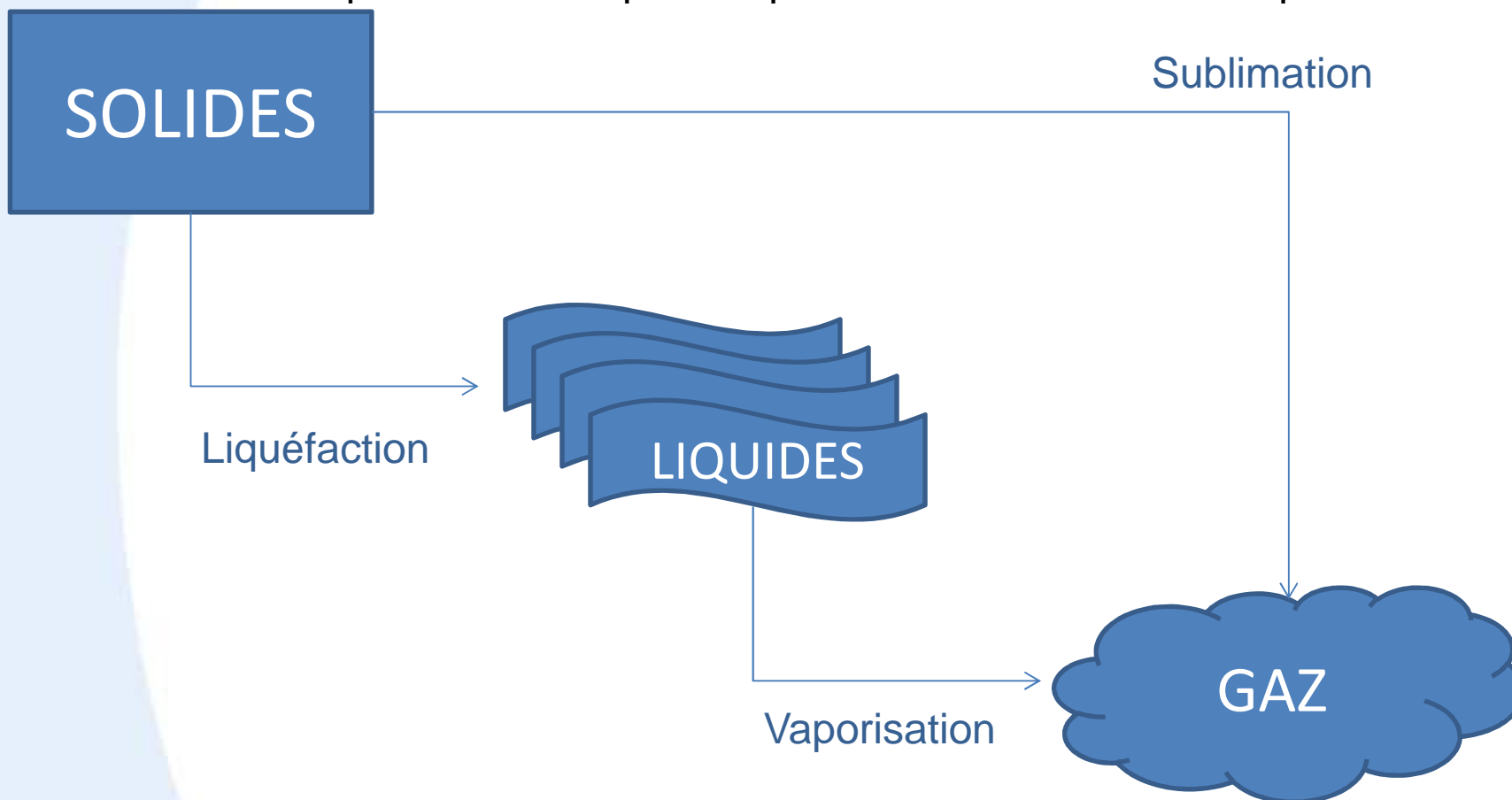
## 1.4 Sous quelle formes se présente-ils?

- Sous forme liquide, solide, gazeuse, dans de gros ou petits emballages, comme :
  - Produits de base, dans les opérations de synthèse chimique, l'industrie pharmaceutique, le traitement de surface de métaux, la peinture, la teinture ou le blanchiment de textiles...
  - Produits annexes comme solvants, diluants, colle additifs, fluides d'usinage...
  - Produits de nettoyage des locaux, du matériel, du personnel...
  - Produits d'emballage comme la mousse polyuréthane...



# Les états de la matière :

Les produits chimiques se présentent sous trois états possibles :



**Repérer les changements d'état est important pour la sécurité !!**



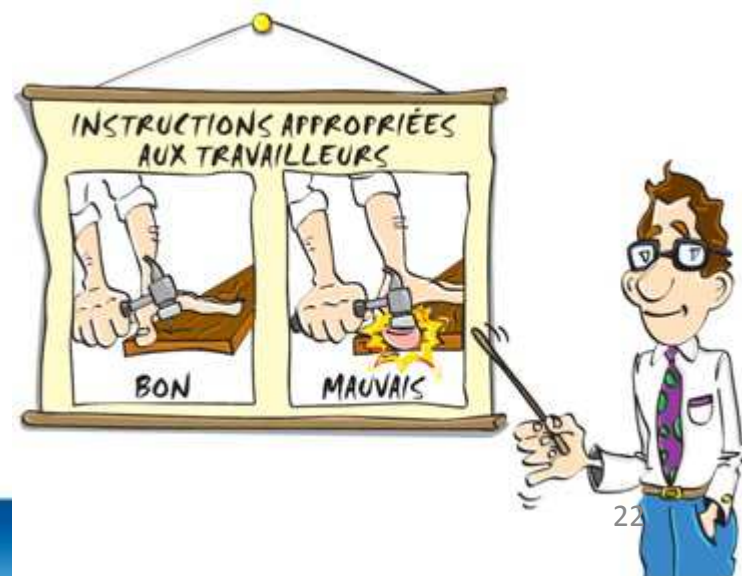
## 2 Conséquences du risque chimique

Les conséquences possibles sur la santé de l'homme au travail, lors de la mise en œuvre des produits chimiques, peuvent être de deux natures :

- Les accidents du travail
- Les maladies professionnelles

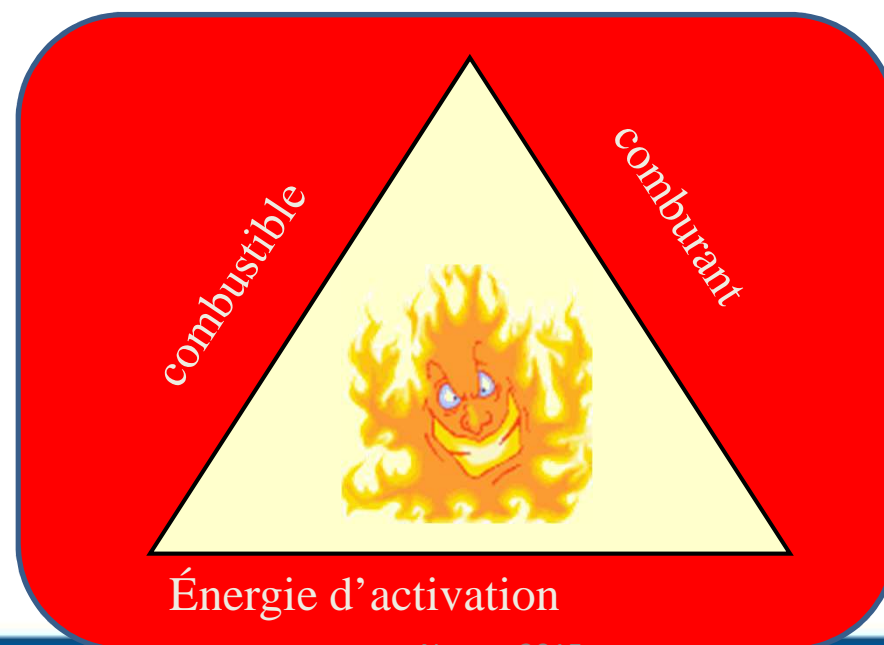
## 2.1 L'accident du travail

- Il peut survenir au cours de l'utilisation de substances chimiques ou de produits en contenant, notamment lors de travaux de fabrication, de préparation de solutions, d'opérations d'entretien, de manutentions et de transvasements.
- Il se révèle de façon soudaine et brutale et se traduit par :
  - un incendie
  - une explosion
  - des brûlures
  - des asphyxies
  - des intoxications aiguës
  - des réactions dangereuses



# L'incendie

- La réaction de combustion à l'origine de l'incendie nécessite la présence simultanée de trois éléments :
  - Un combustible
  - Un comburant
  - Une source d'énergie qui forme le triangle de feu



# Le combustible

Aliment de l'incendie, c'est un produit susceptible de s'oxyder. C'est le cas du bois, du charbon, des produits pétroliers ainsi que du caoutchouc, des poussières de farine ou d'aluminium, de soufre...

Certains produits combustibles peuvent s'enflammer vivement et brûler en produisant des flammes. Ce sont les produits inflammables tels que l'acétone, l'essence, le white spirit...



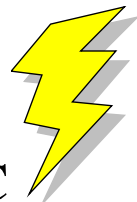
# Caractérisation de l'inflammabilité

Pour caractériser l'inflammabilité des liquides on utilise la notion de **Point Eclair**, température minimale à partir de laquelle ce liquide émet suffisamment de vapeurs pour former avec l'air un mélange pouvant être enflammé, en présence d'une source d'énergie.

**Plus le point éclair d'un produit liquide est faible, plus le risque d'incendie est important.**

Un composé est dangereux lorsque son point éclair est inférieur à la température ambiante.

acétone point éclair = - 18°C  
n-heptane point éclair = - 4°C





# Caractérisation de l'inflammabilité

Le risque d'incendie est également important si **la température d'auto inflammation** est faible. La température d'auto-inflammation est la température minimale nécessaire pour enflammer une substance et maintenir la combustion. Elle est donc la température à laquelle la substance s'enflamme d'elle-même sans flamme ni étincelle.

Par exemple , l'éther éthylique s'enflamme spontanément à 160°C.

# Caractérisation de l'inflammabilité

Les produits combustibles mélangés à l'air ne sont explosifs que dans un domaine de concentration déterminé compris entre :

- **La Limite Inférieure d'Explosibilité(LIE)**
- **La Limite Supérieure d'Explosibilité (LSE)**

En dessous de la LIE, le mélange est trop pauvre en combustible pour former un mélange explosif.

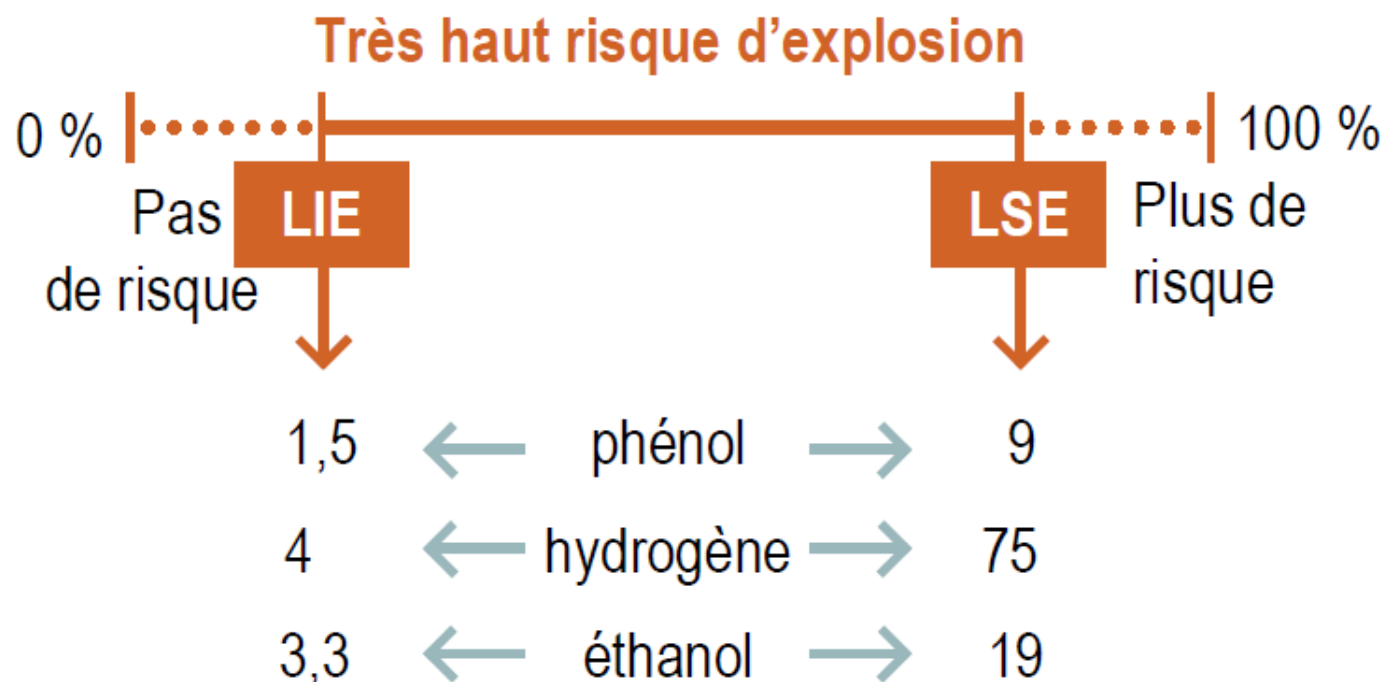
Au dessus de la LES, le mélange ne contient pas suffisamment d'oxygène.

- Ces limites d'explosibilité sont fonction de chaque produit.

**Si la concentration d'un produit dans l'air est supérieure à la LES, le risque d'explosion survient en cas d'ouverture d'une porte ou d'une fenêtre.**

**La véritable sécurité consiste à assurer une concentration plus faible que la LIE. => inertage**

# Caractérisation de l'inflammabilité



LIE : limite inférieure d'explosivité • LSE : limite supérieure d'explosivité

*LIE et LSE données en % de gaz dans l'air pour que l'explosion soit possible.*

# Caractérisation de l'inflammabilité

Substances	LIE	LSE	Point Eclair (°C)
Acétone	2.6	13	-20
Cyclohexane	1.3	8.3	-20
Ethanol	3.3	19	17
Ether éthylique	1.9	36	-45
N-Hexane	1.2	7.5	-22
Méthanol	6	36	11
Sulfure de carbone	1.3	50	-30
Toluène	1.3	7	4
Hydrogène	4	75	Gaz

# Le comburant

C'est un produit qui favorise ou active la combustion : il s'agit principalement de l'oxygène que l'on trouve pur ou en mélange avec d'autres gaz comme dans l'air, ou encore des produits chimiques oxygénés tels que l'eau oxygénée, les chlorates, les nitrates, les peroxydes...

Il existe aussi des solides comme  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$  et des liquides comme  $HNO_3$ .



# La source d'énergie

La source d'énergie est une source d'inflammation capable de produire assez de chaleur pour initier la combustion : la flamme, point chaud, étincelle électrique ou électrostatique, choc ou frottement.

⇒ **Si l'on supprime un de ces trois facteurs, le risque d'incendie disparaît**

### **1. Combustible :**

- prévention intégrée : remplacement du produit inflammable par un produit moins inflammable
- prévention collective : dilution par la ventilation pour rester en dessous de la LIE

### **2. Comburant :**

- inertage

### **3. Sources d'inflammation:**

- matériel électrique utilisable en zone à risque
- frottement, étincelles, flammes, arcs,....

# L'explosion

- Dans certaines conditions, lorsque les produits combustibles sont mélangés à l'air sous forme de gaz, de vapeurs, de brouillard ou de poussières, la réaction de combustion peut être extrêmement rapide, violente et libérer en un court instant une quantité d'énergie élevée : c'est l'explosion. Elle ne peut se produire que si coexistent une source d'inflammation et un mélange explosif.

⇒ ATEX





# Les Brûlures

Direction de la Technologie

- On distingue les brûlures thermiques des brûlures chimiques.
- Les **brûlures thermiques** sont les conséquences :
  - Du contact avec des produits portés à haute température suite à incendie et/ou explosion
  - Du contact avec des liquides cryogéniques (air ou azote liquide...)
  - Du contact avec des produits chauds (enrobés bitumeux, vapeurs surchauffées...)
- Les **brûlures chimiques** sont des lésions sévères de la peau, des muqueuses oculaires et respiratoires apparaissent immédiatement au contact :
  - De produits corrosifs tels que les acides concentrés (chlorhydrique, sulfurique, nitrique, fluorhydrique...) et les alcalins concentrés (soude, potasse...)
  - De produits oxydants forts (eau oxygénée concentrée...)
  - De phénol et de chlore...

# Les Brûlures

La gravité des lésions est fonction:

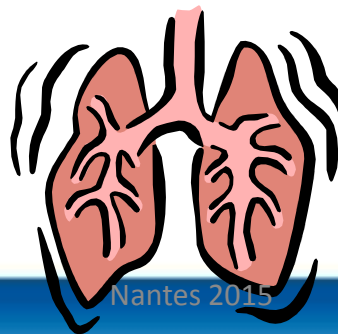
- > De la nature des agents chimiques
- > De leur concentration
- > De la durée de contact et des premiers soins appliqués
- > De la surface du corps atteinte

# L'asphyxie

**La concentration d'oxygène dans l'air ambiant est de l'ordre de 21%. Elle ne doit jamais être inférieure à 19%.**

Ce risque est présent dans les locaux fermés et non ventilés (puits, cuves, silos, réacteurs, sous-sol, galeries de service, bassins, réservoirs...).

L'asphyxie peut se produire lorsque l'oxygène de l'air a été consommé par combustion, par la respiration, par l'oxydation lente d'un métal (accompagnée de formation de rouille dans le cas du fer, par exemple), ou lorsqu'il se trouve dilué dans ou remplacé par un gaz inerte vis-à-vis de la respiration (azote, dioxyde de carbone)...





# L'asphyxie



**ASPHYXIE**



**Toutes les capacités sont inertées !**

# L'asphyxie

3 semaines sans manger

3 jours sans boire

3 minutes sans respirer

3 inspirations sans oxygène.....

Mettent votre vie en danger !

# Danger d'asphyxie... l'oxyprivation

Direction de la

21%

Atmosphère respirable

18%

Seuil d'alarme

17%

Seuil Dangereux

Altération des capacités intellectuelles  
et physiques (respiratoire et cardiaque)

16%

Fatigue/Bâillements

14%

Manifestations cliniques notables pouvant devenir irréversibles

12%

Pouls rapide/Malaises/vertiges

10%

Nausées/Evanouissement rapide

8%

Coma après quelques secondes (20-40)

6%

Arrêt respiratoire et circulatoire quasi instantanés  
Hypoxie/Anoxie

# Caractéristiques des gaz inertes fréquemment rencontrés :

Azote :           inerte/incolore/inodore/insipide

➡ ne réagit pas/ne se voit pas/ne sent pas/n'a pas de goût

➡ aucun de vos sens pour vous avertir !

L'azote est le deuxième gaz en nombre de victimes par an  
derrière le monoxyde de carbone !

Gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ): fréquemment rencontré sous forme de « carboglace »

➡ 1kg de  $\text{CO}_2$  libère en moyenne 500L de gaz. Les containers  
sont de 50, 110 et 120kg!

➡ dioxyde de carbone dans l'air : 0,03 à 0,06%.

A 5% : vertiges

Au delà de 10% : effets physiologiques importants

# L'intoxication aiguë

Elle est liée à la toxicité d'une substance.

La toxicité de cette substance sur l'organisme peut engendrer un **effet toxique instantané** après absorption importante, conséquence pouvant aller jusqu'à la mort.

Exemple : acide cyanhydrique, ammoniacque, chlore.

Ce risque lors de la défaillance technique d'une installation (rupture de canalisation, emballement de réaction, fuite ou ouverture accidentelle d'un récipient...) ou suite à l'ingestion accidentelle, ou volontaire, de produits par exemple conditionnés dans des emballages alimentaires.





# L'intoxication aiguë

Eau de javel conditionnée dans une bouteille d'eau non étiquetée et rangée à proximité d'autres bouteilles d'eau

*Eau de javel*

Boire à la bouteille

*Personne*

Intoxication aiguë

Des produits instables ou incompatibles entre eux sont parfois à l'origine d'accidents.

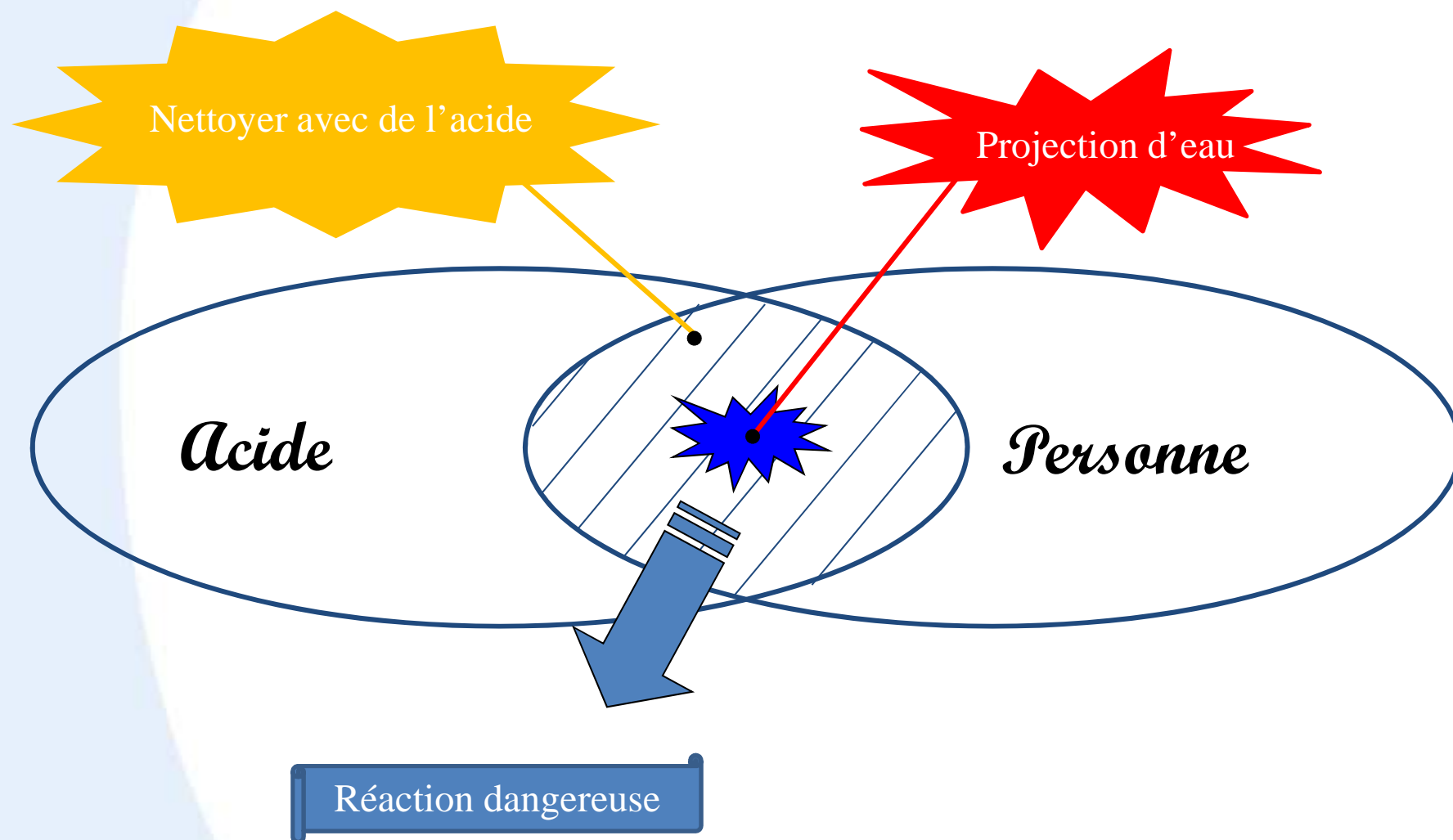
- Des produits instables peuvent donner lieu à des décompositions explosives sous l'effet de la chaleur, d'un choc, de l'humidité, d'impuretés, de catalyseurs ( par exemple : nitrocellulose, peroxydes organiques, oxyde d'éthylène). Certains peuvent s'enflammer spontanément à l'air (produits pyrophoriques tels que le phosphore ou les hydrures).

Des produits incompatibles entre eux peuvent réagir violemment avec des projections, dégagements de vapeurs et de gaz dangereux, inflammation et/ou explosion... contact (par exemple un mélange d'acide et d'eau de javel produit un dégagement de chlore, gaz toxique),

Quelques exemples en fin de cours.....

[http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/intranetobject-accesparreference/ED%20697/\\$file/ed697.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/intranetobject-accesparreference/ED%20697/$file/ed697.pdf)

# Les réactions dangereuses



## 2.2 Les maladies professionnelles

- La Maladie Professionnelle survient progressivement suite à une exposition plus ou moins prolongée à des produits dangereux, lors de l'exercice habituel de la profession.
- Ces maladies sont très diverses et peuvent engendrer des altérations de la santé dont certaines, très graves, peuvent avoir comme conséquence la mort.
- Le plus souvent, ces maladies apparaissent après des expositions multiples, répétées, à de faibles doses de produit : **c'est l'intoxication chronique**.
- Parfois même elles peuvent apparaître plusieurs mois, voire plusieurs années après la cessation de l'exposition de l'opérateur au produit en cause. Dans le cas de cancers, ce temps de latence peut être très long (10, 20 ans et plus).

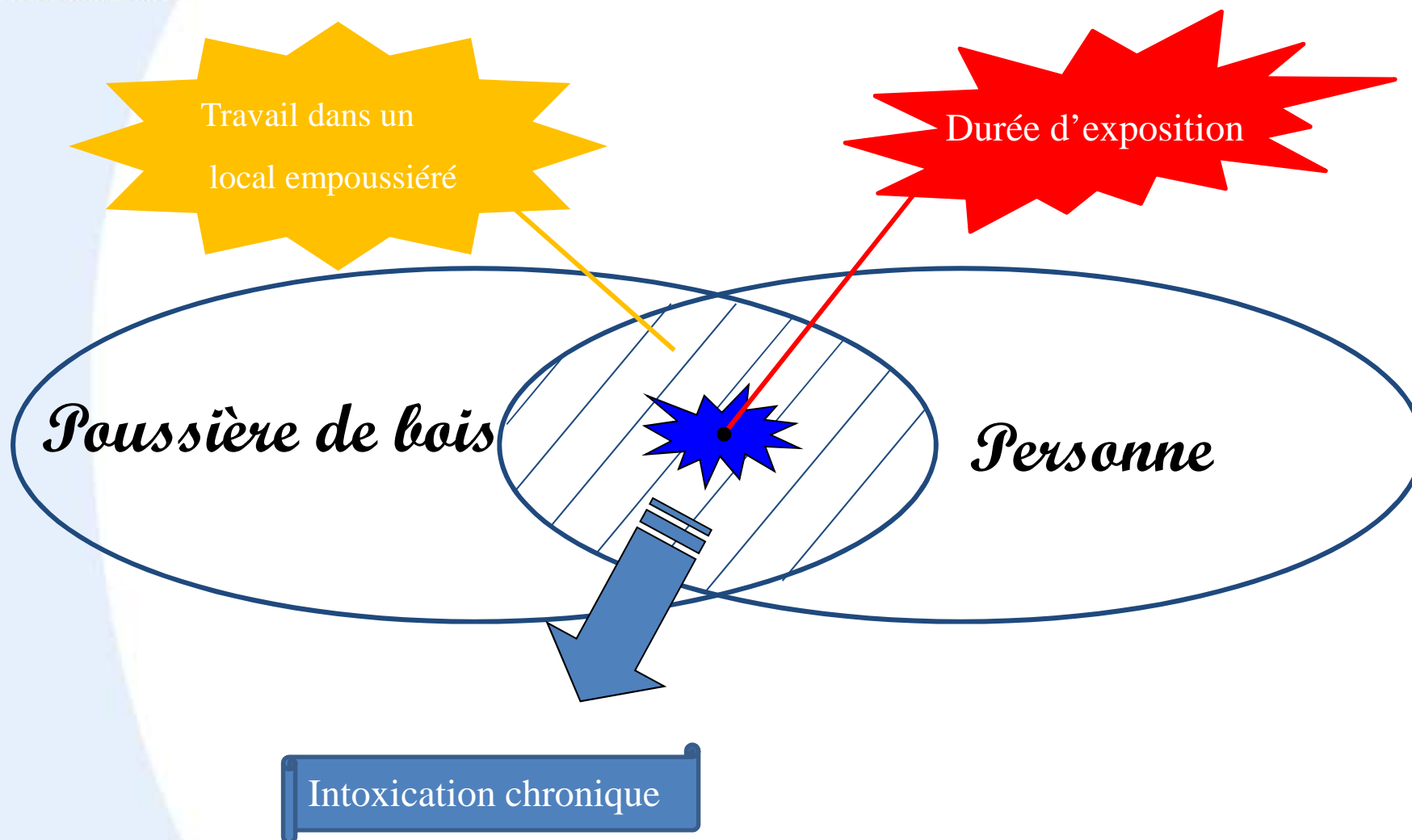


## 2.2 Les maladies professionnelles

- Ces risques de maladies professionnelles dûes à des produits chimiques dépendent essentiellement :
  - de l'état physique des produits (vapeurs, poussières, aérosols, fumés, brouillards), qui conditionne en partie leur agressivité sur l'organisme humain,
  - de leurs caractéristiques physico-chimiques et toxicologie,
  - de leur voie de pénétration dans l'organisme



## 2.2 Les maladies professionnelles



## Tableau citant, de manière non exhaustive, diverses maladies associées à des produits courants.

Direction de la Technologie

MALADIES	ELEMENTS EN CAUSE
Maladies de l'appareil respiratoire (pneumoconioses, asthmes ...)	Poussières de silice, de bois, de coton, de fibres d'amiante, isocyanates organiques...
Maladies de l'appareil circulatoire , du cœur, du sang ( leucémies, infarctus, anémies)...	Benzène, plomb, oxyde de carbone, trichloroéthylène, pesticides...
Maladies de la peau et des muqueuses(irritations, ulcérations, eczémas)	Solvants, ciments, résines époxydiques, huiles, graisses, acide fluorhydrique...
Maladies du système nerveux (polynévrites, tremblements, troubles psychiatriques)	n-Hexane, plomb, solvants, mercure, oxyde de carbone...
Maladies des reins, de la vessie, du foie (néphrites, hépatites...)	Tétrachlorure de carbone, plomb, mercure, cadmiun, amines aromatiques...
Cancers (cutanés, osseux, broncho–pulmonaires, de la vessie, leucémies ...)	Fibres d'amiante, poussières de bois, benzène, amines aromatiques, arsenic...

## 2.3 Les voies de pénétration

Pour qu'un effet toxique ai lieu, il faut :

- Que le produit soit capable d'interagir avec l'organisme
- Qu'il atteigne une cible

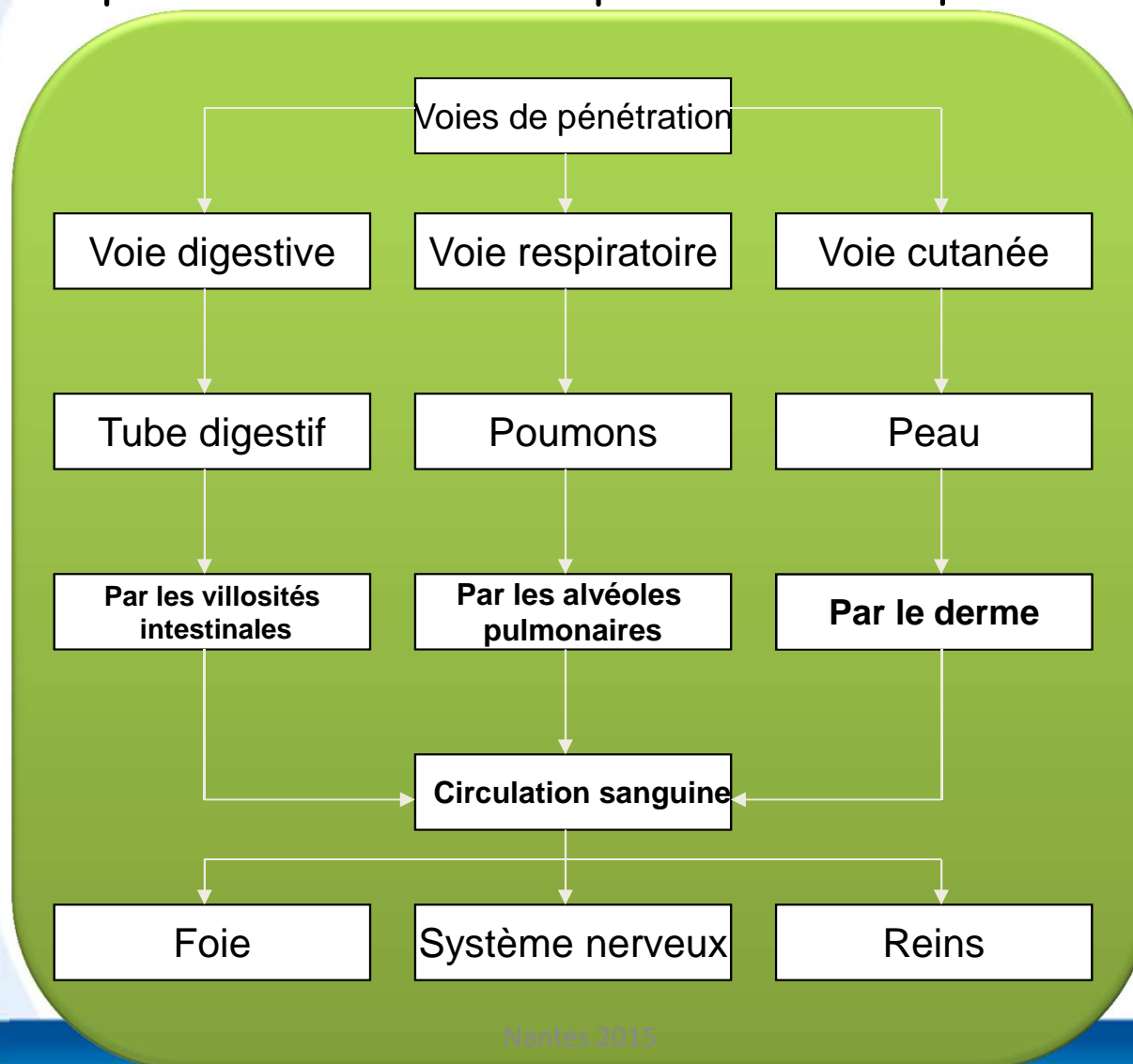
- Cible au point d'impact : **toxicité locale**
- Cible à distance du point de contact : **toxicité systémique**

L'effet toxique peut donc être :

- Un effet local au point de contact
  - Un effet général plus ou moins important
  - La mort
- 
- Il peut être **réversible ou non**

## 2.3 Les voies de pénétration

Repérer les effets des produits chimiques sur l'organisme



## 2.3 Les voies de pénétration

- La voie respiratoire :

C'est la voie de pénétration la plus fréquente sur le lieu de travail car les polluants peuvent être intimement mélangés à l'air que l'on respire. On inhale poussières, vapeurs ou fumées bien souvent sans aucune sensation de gêne. Les autres situations plus concrètes sont lors de la manipulation de solvants, colles, peintures, etc.

Une fois inhalés ces produits sont véhiculés par le sang et peuvent provoquer des troubles respiratoires mais aussi toucher d'autres organes.



## 2.3 Les voies de pénétration

- La voie digestive :

Il est trivial que les produits chimiques ne sont pas avalés volontairement. Par contre on peut absorber régulièrement de faibles doses (en mangeant, en fumant, en se rongant les ongles,...), ou ingérer de façon accidentelle une grande quantité de produit (préparation conditionnée dans une bouteille d'eau minérale).

## 2.3 Les voies de pénétration

- La voie cutanée

C'est sur la peau que les irritants et les corrosifs agissent localement et peuvent générer des lésions à l'endroit du contact.

Certains autres produits solubles dans les graisses (le benzène par exemple) franchissent la barrière cutanée et se dispersent dans tout l'organisme où ils provoquent des troubles divers à plus ou moins long terme.

## 2.3 Les voies de pénétration

Quelques exemples :

Cerveau (solvants)

Nerfs périphériques (hexane)

Peau (acide, base, solvant)

Sang (benzène)

Appareil urinaire (amines aromatiques)

Poumons (chlore, acide)

Cœur (trichloréthylène)

Foie (solvants)

## 3 Les sources d'information

Les produits chimiques dangereux doivent être facilement identifiables . Les informations sur ces produits permettent de renseigner les utilisateurs sur :

- leur choix
- les risques liés à leur utilisation
- l'organisation de la prévention
- les conditions de stockage, de transport ...
- la gestion des déchets ...

## 3.1 L'étiquette

- C'est le premier moyen d'information permettant de reconnaître les produits chimiques dangereux.



**La lire ! c'est déjà se protéger**

- La réglementation sur la classification, l'emballage et l'étiquetage des produits chimiques fait principalement référence :
  - pour les substances dangereuses : arrêté du 20 avril 1994 .
  - pour les préparations dangereuses : arrêté du 21 février 1990 modifié ainsi qu'aux annexes I à IV de l'arrêté du 20 avril 1994 .

**L'article L231-6 du Code du Travail fait obligation aux vendeurs, aux distributeurs, et aux importateurs de substances dangereuses, ainsi qu'aux chefs d'établissement où il en est fait usage, d'apposer sur tout récipient, sac ou enveloppe contenant ces substances une étiquette indiquant le nom et l'origine de ces substances et les dangers que représente leur emploi.**



## 3.2 La fiche de données sécurité

1. Identification de la substance / préparation et de la société / entreprise.

2. Identification des dangers.

3. Composition / informations sur les composants.

4. Premiers secours.

5. Mesures de lutte contre l'incendie.

6. Mesures à prendre en cas de rejet accidentel.

7. Manipulation et stockage.

8. Contrôle de l'exposition / protection individuelle.

9. Propriétés physiques et chimiques.

10. Stabilité et réactivité.

11. Informations toxicologiques.

12. Informations écologiques.

13. Considérations relatives à l'élimination.

14. Informations relatives au transport.

15. Informations réglementaires.

16. Autres informations.

## 3.2 La fiche de données sécurité

- La conception des FDS est régie par le règlement européen [REACH](#) (n° 1907/2006), ANNEXE II (p. 267).
- En détail:
  - 1 - Identification du produit chimique et de la personne physique;
    - Identification de la substance ou de la préparation (cf [Annexe VI de la directive 67/548CEE](#) et [1999/45/CE](#))
    - Utilisation de la substance/préparation
    - Identification de la société/entreprise
    - Numéro de téléphone d'appel d'urgence



## 3.2 La fiche de données sécurité

- 2 - Identification des dangers : Description des principaux effets néfastes physico-chimiques pour la santé humaine et pour l'environnement et les symptômes liés à l'utilisation et aux mauvais usages raisonnablement prévisibles de la substance ou préparation;
- 3 - Information sur les composants;
  - Composition générale
  - Informations sur les produits qui composent la substance et qui sont dangereux
  - Informations sur les produits qui composent la substance et qui ne sont pas dangereux
  - Classification des produits susmentionnés
  - Numéros d'enregistrement (REACH, [CAS](#), [EINECS](#), [ELINCS](#), ...)  
et le nom [IUPAC](#)
  - Nature des composés qui doivent rester confidentiels

## 3.2 La fiche de données sécurité

Direction de la Technologie

- 4 - Description des premiers secours en urgence : Une sous-rubrique est faite par voie de pénétration;
- 5 - Mesures de lutte contre l'incendie : Indique les règles de lutte contre un incendie déclenché par la substance/préparation ou survenant à la proximité de celle-ci;
- 6 - Mesures à prendre en cas de dispersions accidentelles,
  - Précautions individuelles
  - Précautions pour la protection de l'environnement
  - Méthodes de nettoyage
- 7 - Précautions de stockage d'emploi et de manipulation,
  - Manipulation : Indique les précautions à prendre pour garantir la sécurité de la manipulation, notamment les mesures d'ordre technique;
  - Stockage : Précise les conditions nécessaires pour garantir la sécurité du stockage;
  - Utilisation(s) particulière(s)

## 3.2 La fiche de données sécurité

8 - Contrôle de l'exposition des travailleurs et Protection Individuelle;

- [Valeurs limites d'exposition](#)
- Contrôle de l'exposition
  - Professionnelle : Étude de l'exposition des travailleurs au poste de travail. [EPI](#) conseillés
  - Environnement

9 - Les propriétés physico-chimiques;

- Informations générales
- Informations importantes relatives à la santé, à la sécurité et à l'environnement
- Autres informations

10 - Stabilité du produit et sa réactivité;

- Conditions à éviter
- Matières à éviter
- Produits de décomposition dangereux



## 3.2 La fiche de données sécurité







- 11 - Informations toxicologiques : Cette rubrique répond à la nécessité d'une description concise et néanmoins complète et compréhensible des divers effets toxiques (pour la santé) pouvant être observés lorsque l'utilisateur entre en contact avec la substance ou préparation;
- 12 - Informations écologiques : Indique les effets, le comportement et le devenir écologique éventuels de la substance ou préparation dans l'air, l'eau et/ou le sol;
- [Ecotoxicité](#)
  - Mobilité
  - Persistance et [dégradabilité](#)
  - Potentiel de [Bioaccumulation](#)
  - Résultat de l'évaluation PBT (Persistant, Bioaccumulable, Toxique pour l'environnement)
  - Autres effets nocifs
- 13 - Considérations relatives à l'élimination : Si l'élimination de la substance ou de la préparation présente un danger, il convient de fournir une description de ces résidus ainsi que des informations sur la façon de les manipuler sans danger

## 3.2 La fiche de données sécurité

- 14 - Transport : Indique toutes les précautions spéciales qu'un utilisateur doit connaître ou prendre pour le transport à l'intérieur ou à l'extérieur de ses installations
- Numéro ONU
  - Classe
  - Nom d'expédition
  - Groupe d'emballage
  - Polluant marin
  - Autres informations utiles
- 15 - Informations réglementaires : Indique si une évaluation de la sécurité chimique a été effectuée pour la substance. Donne les informations relatives à la santé, à la sécurité et à la protection de l'environnement figurant sur l'étiquette conformément aux directives 67/548/CEE et 1999/45/CE.
- 16 - Autres informations : Indique tout autre renseignement que le fournisseur juge important pour la sécurité et la santé de l'utilisateur et la protection de l'environnement

# Exemple FDS

Directi

FICHE DE SECURITE CONDENSEE (synthèse des données fournisseurs)		ETHANOL DENATURE		Mise à jour : 26/05/2010.
Nom chimique : Article : Numéro CAS : Numéro de molécule : Formule chimique :	éthanol 10479 64-17-5  C2-H6-O	État physique : Point d'ébullition : Point de fusion : Point d'éclair :	Liquide. 78,4°C -113,9°C Coupe fermée: 12,85°C	Densité relative : pH : Limites d'explosivité :
<b>PREVENTION / PROTECTION (PRECONISATIONS)</b> <b>Équipement de protection individuelle</b>     <b>Manipulation</b> Porter un appareil de protection respiratoire approprié lorsque le système de ventilation est inadéquat. Utilisez des outils ATEX ou du matériel anti-déflagrant. Éviter le contact avec les yeux, la peau et les vêtements. Éviter de respirer les vapeurs ou le brouillard. Utiliser uniquement dans un environnement bien aéré. Tenir éloigné de la chaleur, des étincelles, de la flamme nue, ou de toute autre source d'inflammation. Prendre les mesures nécessaires contre les décharges électrostatiques. Il est recommandé au personnel de se laver les mains et la figure avant de manger, boire ou fumer. <b>Stockage</b> Éliminer toutes les sources d'inflammation. Garder le récipient hermétiquement fermé lorsque le produit n'est pas utilisé. Utiliser un récipient approprié pour éviter toute contamination du milieu ambiant. Stocker dans le récipient d'origine à l'abri de la lumière directe du soleil dans un endroit sec, frais et bien ventilé à l'écart des matériaux incompatibles.		<b>DANGER</b> <b>Symbole(s) de danger</b>  <b>Phrases de risque</b> R11- Facilement inflammable.		<b>QUE FAIRE EN CAS DE ?</b> <b>Contact avec les yeux</b> Rincer immédiatement les yeux à grande eau, en soulevant de temps en temps les paupières supérieures et inférieures. Vérifier si la victime porte des verres de contact et dans ce cas, les lui enlever. Consulter un médecin. <b>Contact avec la peau</b> Rincer la peau contaminée à grande eau. Retirer les vêtements et les chaussures contaminés. Consulter un médecin. <b>Inhalation</b> Transporter la personne incommodée à l'air frais. Garder la personne au chaud et au repos. S'il ne respire pas, en cas de respiration irrégulière ou d'arrêt respiratoire, que le personnel qualifié pratique la respiration artificielle ou administre de l'oxygène. Consulter un médecin. En cas d'évanouissement, placez la personne en position latérale de sécurité et appelez un médecin immédiatement. <b>Ingestion</b> Rincez la bouche avec de l'eau. Garder la personne au chaud et au repos. Consulter un médecin.
<b>EN CAS DE FEU</b> <b>Moyens d'extinction</b> <b>Utilisables</b> Utiliser des poudres chimiques ou du gaz carbonique. <b>Non utilisables</b> Ne pas utiliser de jet d'eau. <b>Protection des intervenants</b> Les pompiers devront porter un équipement de protection approprié ainsi qu'un appareil de protection respiratoire autonome avec masque intégral fonctionnant en mode pression positive.		<b>DEVERSEMENT ACCIDENTEL</b> Arrêter la fuite si cela ne présente aucun risque. Bloquer toute pénétration possible dans les égouts, les cours d'eau, les caves ou les zones confinées. Contenir les fuites et les ramasser à l'aide de matières absorbantes non combustibles telles que le sable, la terre, la vermiculite, la terre à diatomées. Les placer ensuite dans un récipient pour élimination conformément à la réglementation locale. Utilisez des outils ATEX ou du matériel anti-déflagrant.		
<b>Transport</b>	Numéro ONU : UN1993	Classes : 3	GE* : II	Étiquette : 
<b>RAPPEL URGENCES : BOLBEC : 399 - BACLAIR : 43000 - GP6(km + 1) 8+399 --- BS, LSI GidyFleury : 52999 --- TES : 38001 --- HRS : SUK 42000 - CHY 28300</b> Cette fiche est exclusivement réservée à un usage interne.				

## 3.2 La fiche de données sécurité



**JE LIS** l'étiquette du produit  
et la FDS



**JE M'EQUIPE**



**J'UTILISE**

## C'est le minimum nécessaire mais pas forcément suffisant...

### **Car sur l'étiquette :**

- parfois, plusieurs catégories de dangers sont représentées et le libellé des phrases R et S n'est pas forcément écrit ;
- peu de renseignements sur les incompatibilités des produits.

### **Sur la FDS :**

- peu de renseignements pour réaliser un stockage cohérent ;
- peu de renseignements pour gérer les déchets.

### **Obtention de renseignements complémentaires**

**La recherche d'information complémentaire est souvent nécessaire :**

Sites d'information gratuits :

**PRC : [www.prc.cnrs-gif.fr/](http://www.prc.cnrs-gif.fr/) (rubrique *Outils & documents puis liens*)**

Fiches toxicologiques :

**INRS : [www.inrs.fr/](http://www.inrs.fr/)**

Autres sources :

**Bases de données : Chempendium...**

**Ouvrages : Bretherick'...**

## 3.3 La fiche toxicologique

- Actuellement, plus de 900 produits font l'objet, de la part de l'I.N.R.S., de l'élaboration de fiches toxicologiques. Ces fiches font le point sur :
  - Les caractéristiques physico – chimiques, les risques pathologiques, toxicologiques ...,
  - La réglementation ( hygiène et sécurité du travail, protection du voisinage, protection de la population, du transport...)
  - Les recommandations techniques pour le stockage et les manipulations,
  - La prévention médicale,
  - La bibliographie (disponible au CAEPRP - IUFM de VILLENEUVE D'ASCQ ).





## 3.3 La fiche toxicologique

Les données toxicologiques disponibles sur un produit chimique proviennent :

- D'études épidémiologiques
- D'études d'exposition clinique
- D'expérimentations animales
- De tests in vitro
- D'études structures activités

⇒ ces données sont susceptibles d'évoluer dans le temps ! Pensez à vérifier

-Exemple de l'[éthanol](#)

## 3.3 La toxicologique : Types de toxicités

Comme vu précédemment, les produits chimiques peuvent avoir une toxicité aiguë ou chronique.

La **toxicité aiguë** : signes cliniques très précoces, résultant de l'administration d'une dose unique ou de quelques doses réparties sur 24h. Estimation par les DL50 et CL50 des effets sur l'homme.

La **toxicité subaiguë** : administration répétée d'un produit pendant une période allant de 14 jours à 3 mois.

La **toxicité chronique** : exposition répétée, fréquente, à faible dose, répartie dans le temps (de quelques mois à plusieurs années). Intoxication dans l'organisme, addition des effets (cas des CMR).

## 3.3 La toxicologique

### Relation dose-effet

#### ❖ Effets dose-dépendants :

Il existe une relation entre le niveau de dose et la survenue et la gravité des effets



- ❖ La majorité des produits.
- ❖ Maîtrise de l'exposition en deçà des seuils d'effets

#### ❖ Effets dose-indépendants :

Il n'y a pas de relation entre la dose et l'effet (une dose très faible peut engendrer un effet grave)



- ❖ Les produits sensibilisants, cancérogènes et génotoxiques
- ❖ Maîtrise de l'exposition au niveau le plus bas techniquement réalisable

## 3.3 La toxicologique

### Gravité et Puissance de l'effet

L'effet toxique est aussi caractérisé par sa gravité et sa puissance.

#### ❖ **Gravité de l'effet toxique :**

Il existe des effets plus graves que d'autres, c'est le niveau de réversibilité d'un effet qui est un des aspects le plus important à considérer.

#### ❖ **Puissance de l'effet toxique:**

La puissance est caractérisée par la quantité de substance nécessaire pour entraîner un effet.

On confond souvent les deux !

La mort par exemple est un effet très grave mais s'il faut avaler plus d'un kilogramme d'une substance pour la causer, la puissance est très faible !

## 3.3 La toxicologique

Direction de la Technologie

Certains facteurs peuvent augmenter la toxicité des produits chimiques :

- Facteurs génétiques
- Facteurs physiopathologiques : âge, sexe, état nutritionnel, grossesse, maladie, etc...
- Facteurs d'environnement :  
stress, fatigue, alcool, tabac, médicaments (ex barbituriques...)

La toxicité peut être **directe** (HCN, CO : blocage de la chaîne respiratoire cellulaire) ou **induite** (pro-toxiques). Exemple du méthanol : il est toxique par sa métabolisation et acide formique et formaldéhyde, par l'intermédiaire d'enzymes déshydrogénases présentes dans le foie. Ce qui peut causer une cécité irréversible par la destruction du nerf optique !

## 3.3 La toxicologique

### Résumé

Caractère de l'effet



Aigu/chronique

Gravité de l'effet



Effets secondaires réversibles/irréversibles

Puissance de l'effet



doses toxiques-doses sans effets toxiques



## 3.4 Les pictogrammes

Direction de la Technologie

**PRODUITS CHIMIQUES**  
L'ÉTIQUETAGE ÉVOLUE



2015

Nantes 2015

**Produits chimiques**  
l'étiquetage évolue  
j'ouvre l'œil



74

# Nouveau système d'étiquetage des produits chimiques

## Objectifs initiaux :

- Système **commun** au niveau mondial
- Système **homogène** (transport/utilisation)

Vous êtes concernés, notamment à la maison, avec l'utilisation de produits ménagers

C'est important pour votre santé, celle de vos collègues, enfants,

...

⇒ votre entourage



# GHS et CLP pourquoi deux appellations ?

Direction de la Technologie

**CLP** : Classification, Labelling and Packaging  $\equiv$  Classification, Etiquetage et Emballage

**GHS** : Global Harmonized System  $\equiv$  Système Général Harmonisé

- ▶ SGH est un système mondial élaboré par l'Organisation des Nations Unies
- ▶ CLP est une adaptation de l'Europe (approche mondiale mais chaque continent choisit les modules qu'il souhaite !)

L'objectif est de faciliter les échanges et la connaissance des dangers des produits en harmonisant :

- les critères de classification qui permettent d'identifier les dangers des produits chimiques
- les éléments de communication sur ces dangers (contenu de l'étiquette et de la FDS)

L'arrivée de ce nouveau système va imposer l'utilisation de nouveaux pictogrammes de danger sur les étiquette des produits chimiques.

PS: cette réglementation ne s'applique pas au transport

([www.developpement-durable.gouv.fr/-transport-de-marchandises,1181-.html](http://www.developpement-durable.gouv.fr/-transport-de-marchandises,1181-.html))

# Nouveautés

## **Nouvelle désignation des produits :**

Substances  
Mélanges (Ex préparations)

## **Redéfinition des dangers :**

Dangers pour la santé,  
Dangers physiques,  
Dangers pour l'environnement

# Nouveautés

Les dangers sont répartis en 28 classes

⇒ **nature du danger**

16 classes pour les dangers physiques,  
10 classes pour la santé,  
2 classes pour l'environnement

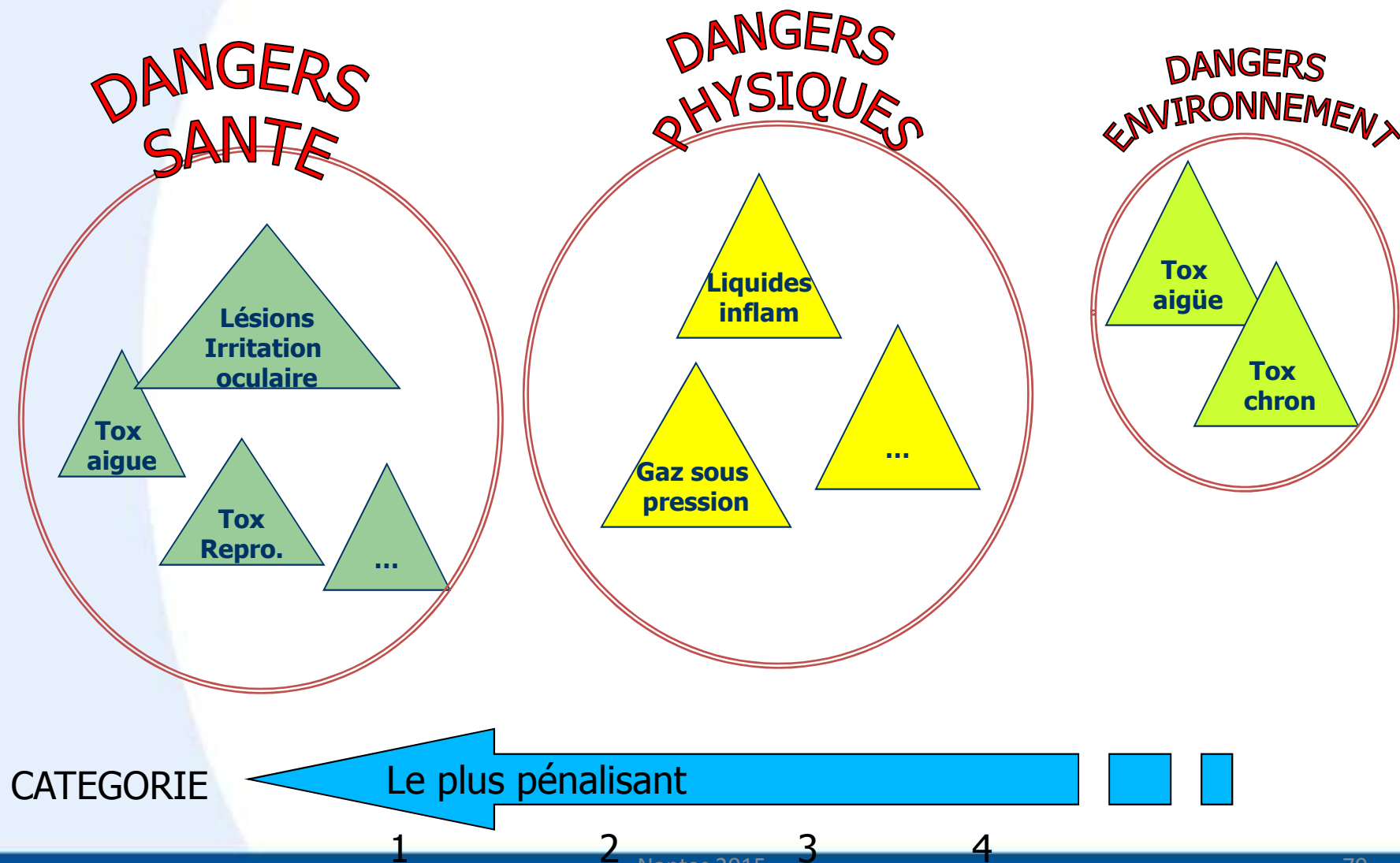
Une classe de danger peut être divisée en catégories de danger

⇒ **sévérité du danger (comparaison du degré du danger de cette classe)**

Les règles de classification changent...

...donc **pas de correspondance systématique  
avec l'ancien système !**

# Des classes et des catégories ? Quelle logique ?





# Ce qui saute aux yeux...

Direction de la Technologie



**E - Explosif**



**F - Facilement inflammable**



**T - Toxique**



**Xi - Irritant**



**O - Comburant**



**F+ - Extrêmement inflammable**



**T+ - Très toxique**



**Xn - Nocif**



**C - Corrosif**






**N - Dangereux pour l'environnement**

# Ce qui saute aux yeux...



# Exemple

Direction de la Technologie

FLAMMABLE LIQUIDS			
Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3	Catégorie 4
			No pictogram
Danger	Danger	Warning	Warning
Extremely Flammable liquid and vapour	Highly Flammable liquid and vapour	Flammable liquid and vapour	Flammable liquid and vapour

# A quels dangers correspondent les nouveau pictogramme?

## DANGERS PHYSIQUES



Inflammabilité



Gaz sous  
pression



Comburant



Explosif

## DANGERS POUR LA SANTE



Toxicité aiguë



Toxicité  
chronique



Irritation

Sensibilisation

Nocivité



Corrosivité



## DANGERS POUR L'ENVIRONNEMENT



Danger pour  
l'environnement





Type de classe	Détail des classes
Danger physique	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Explosibles</li><li>➤ Gaz inflammables</li><li>➤ Aérosols inflammables</li><li>➤ Gaz comburants</li><li>➤ Gaz sous pression</li><li>➤ Liquides inflammables</li><li>➤ Matières solides inflammatoires</li><li>➤ Substances et mélanges autoréactifs</li><li>➤ Liquides pyrophoriques</li><li>➤ Matières solides pyrophoriques</li><li>➤ Substances et mélanges auto-échauffants</li><li>➤ Substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables</li><li>➤ Liquides comburants</li><li>➤ Matières solides comburantes</li><li>➤ Substances ou mélanges corrosifs pour les métaux</li></ul>
Danger pour la santé	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Toxicité aiguë</li><li>➤ Corrosion cutanée/irritation cutanée</li><li>➤ Lésions oculaires graves/irritation oculaire</li><li>➤ Sensibilisation respiratoire ou cutanée</li><li>➤ Mutagénicité sur les cellules germinales</li><li>➤ Cancérogénicité</li><li>➤ Toxicité pour la reproduction</li><li>➤ Toxicité spécifique pour certains organes cibles-exposition unique</li><li>➤ Toxicité spécifique pour certains organes cibles-exposition répétée</li><li>➤ Danger par aspiration</li></ul>
Danger pour l'environnement	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Dangers pour le milieu aquatique</li><li>➤ Dangereux pour la couche d'ozone</li></ul>

# Autres changements de fond :

Exemple d'un produit Y	Actuellement
<b>Danger</b>	F R11 Xn R20/21/22 C R35
<b>Symbole</b>	<div>   </div> <div> <p>F - Facilement inflammable</p> <p>C - Corrosif</p> </div>
<b>Mention d'avertissement</b>	
<b>Mentions de danger</b>	R11 R20/21/22 R35



# Autres changements de fond :

Exemple d'un produit Y	Actuellement	GHS
<b>Danger</b>	F R11 Xn R20/21/22 C R35	Liquide inflammable cat 2 Toxicité aiguë cat 4 Corrosif pour la peau cat 1A
<b>Symbole</b>	 F - Facilement inflammable  C - Corrosif	 
<b>Mention d'avertissement</b>		<b>ATTENTION</b>
<b>Mentions de danger</b>	R11 R20/21/22 R35	H225 H302 – H312 – H332 H314





# Autres changements de fond :

Exemple d'un produit Y	Actuellement	CLP
<b>Danger</b>	F R11 Xn R20/21/22 C R35	Liquide inflammable catégorie 2 Toxicité aiguë catégorie 4 Corrosif pour la peau catégorie 1A
<b>Symbole</b>		
<b>Mention d'avertissement</b>		<b>ATTENTION</b>
<b>Mentions de danger</b>	R11 R20/21/22 R35	H225 H302 – H312 – H332 H314

# Des mentions d'avertissements?

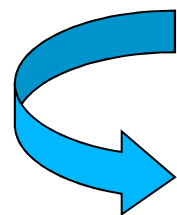
DANGER > ATTENTION

# Autres changements de fond :

Exemple d'un produit Y	Actuellement	CLP
Danger	F R11 Xn R20/21/22 C R35	Liquide inflammable catégorie 2 Toxicité aiguë catégorie 4 Corrosif pour la peau catégorie 1A
Symbole	 	 
Mention d'avertissement		ATTENTION
Mentions de danger	R11 R20/21/22 R35	H225 H302 – H312 – H332 H314

# Des mentions de danger?

~~Phrases R et S~~



« H » et « P »

Nouvelles correspondances :

[http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs\\_rev03/French/07f\\_annexe3.pdf](http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev03/French/07f_annexe3.pdf)

# Domaine d'application du CLP

Concerne tous les produits chimiques (expédition /vente / utilisation / fabrication / réception ...) sans notion de tonnage

Néanmoins, distinction entre

- SUBSTANCES : produits mono constituants
- MELANGES (on ne parle plus de préparations)

Le calendrier d'application varie selon que l'on parle d'une substance ou d'un mélange



# Domaine d'application du CLP

## CALENDRIER DE MISE EN PLACE

A large, light blue arrow pointing downwards, spanning the height of the timeline section on the left side of the slide.

**01/12/2010 :**

Application obligatoire substances. Dispense de réétiquetage et réemballage durant 2 ans pour les lots de substances mis sur le marché avant cette date

**01/06/2015 :**








Application obligatoire mélanges. Abrogation du système préexistant  
Disparition de l'ancienne classification dans la FDS des substances  
Dispense de ré-étiquetage et ré-emballage durant 2 ans pour les lots de mélanges mis sur le marché avant cette date.

**01/06/2017 :**

Fin de la période de coexistence des 2 systèmes

# Exemple FDS

Direction de la Te

FICHE DE SECURITE CONDENSEE (synthèse des données fournisseurs)		IVABRADINE		Mise à jour : 25/10/2010.
Nom chimique :	CHLORHYDRATE DE 3-(3-(((7S)-3,4-DIMETHOXYBICYCLO[4.2.0]OCTA-1,3,5-TRIEN-7-YL)METHYL)METHYLAMINO)PROPYL)-7,8-DIMETHOXY-1,3,4,5-TETRAHYDRO-2H-3-BENZAZEPIN-2-ONE			
Article :	000000816	État physique :	Solide.	
Numéro CAS :	148849-67-6	Point d'ébullition :	Non disponible.	
Numéro de molécule :		Point de fusion :	196°C	
Formule chimique :	C27 H36 N2 O5 . Cl H	Point d'éclair :	Non disponible.	
<b>PREVENTION / PROTECTION (PRECONISATIONS)</b> <b>Équipement de protection individuelle</b>  type 3  Gants adaptés   <b>Manipulation</b> Utilisation en vase clos préconisée. Éviter tout contact avec la substance au cours de la grossesse/pendant l'allaitement. Ne pas mettre en contact avec les yeux, la peau ou les vêtements. Il est recommandé au personnel de se laver les mains et la figure avant de manger, boire ou fumer. <b>Stockage</b> Garder le récipient hermétiquement fermé lorsque le produit n'est pas utilisé. Utiliser un récipient approprié pour éviter toute contamination du milieu ambiant. Stocker dans le récipient d'origine à l'abri de la lumière directe du soleil dans un endroit sec, frais et bien ventilé à l'écart des matériaux incompatibles.		<b>DANGER</b> <b>Symbole(s) de danger</b>  <b>Mentions de danger</b> Nocif en cas d'ingestion. Peut nuire au fœtus en cas d'ingestion. Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.		<b>QUE FAIRE EN CAS DE ?</b> <b>Contact avec les yeux</b> Rincer immédiatement les yeux à grande eau, en soulevant de temps en temps les paupières supérieures et inférieures. Vérifier si la victime porte des verres de contact et dans ce cas, les lui enlever. Consulter un médecin. <b>Contact avec la peau</b> Rincer la peau contaminée à grande eau. Retirer les vêtements et les chaussures contaminés. Consulter un médecin. <b>Inhalation</b> Transporter la personne incommodée à l'air frais. Garder la personne au chaud et au repos. Si la personne ne respire pas, en cas de respiration irrégulière ou d'arrêt respiratoire, pratiquer la respiration artificielle ou administrer de l'oxygène. Consulter un médecin. En cas d'évanouissement, placez la personne en position latérale de sécurité et appelez un médecin immédiatement. <b>Ingestion</b> Rincez la bouche avec de l'eau. Garder la personne au chaud et au repos. Consulter un médecin immédiatement.
<b>EN CAS DE FEU</b> <b>Utilisables</b> Utiliser des poudres chimiques ou du gaz carbonique. <b>Non utilisables</b> Aucun connu. <b>Protection des intervenants</b> Les pompiers devront porter un équipement de protection approprié ainsi qu'un appareil de protection respiratoire autonome avec masque intégral fonctionnant en mode pression positive.		<b>DEVERSEMENT ACCIDENTEL</b> Bloquer toute pénétration possible dans les égouts, les cours d'eau, les caves ou les zones confinées. Utilisez des outils ATEX ou du matériel anti-déflagrant. Ramasser le solide ou le produit absorbé avec une pelle et placer le tout dans un conteneur à déchets approprié et étiqueté.		
<b>Transport</b> Numéro ONU : UN3077 Classes : 9 GE* : III Étiquette :  		<b>RAPPEL URGENCES : BOLBEC : 399 - BACLAIK : 43000 - GP6(km + 1) 8+399 --- BS, LSI Gidy/Feury : 52999 --- TES : 38001 --- IdRS : SUR 42000 - CRY 28300</b> Cette fiche est exclusivement réservée à un usage interne.		

# Transport

Les pictogrammes actuellement utilisés dans le secteur du transport des produits chimiques restent inchangés. Voici quelques exemples pour le transport routier:



Matières et objets explosibles



Matières corrosives



Matières qui, au contact de l'eau, émettent des gaz inflammables



Matières comburantes



Gaz non inflammables non toxiques



Liquides inflammables



Matières toxiques

## En résumé...

Pour décoder l'étiquette il faut :

1. Regarder les pictogrammes (réglementation travail et transport éventuellement) qui signalent les dangers les plus importants
2. Lire la mention d'avertissement qui indique le niveau de danger
3. Lire attentivement les mentions de danger qui précisent les dangers particuliers des produits
4. Prendre connaissance des conseils

# Vrai ou faux ?

Direction de la Technologie

Un ancien pictogramme devient un nouveau pictogramme ?



# Vrai ou faux ?

Direction de la Technologie

Un ancien pictogramme devient un nouveau pictogramme ?



**FAUX!!!!**

TOXICITE AIGUE



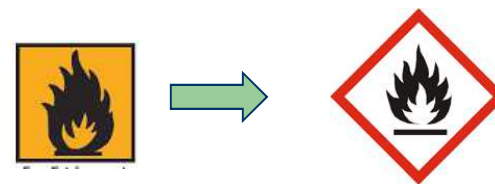
Ancien système	T <sup>+</sup> - R28			T - R25		Xn - R22	
DL <sub>50</sub>	≤ 5	5-25	25-50	50-200 mg/kg	200-300	300-2000	2000-5000
CLP	Cat.1	Catégorie 2	Catégorie 3		Catégorie 4		Catégorie 5



# Vrai ou faux ?

Direction de la Technologie

Un pictogramme inflammable devient un nouveau pictogramme inflammable?

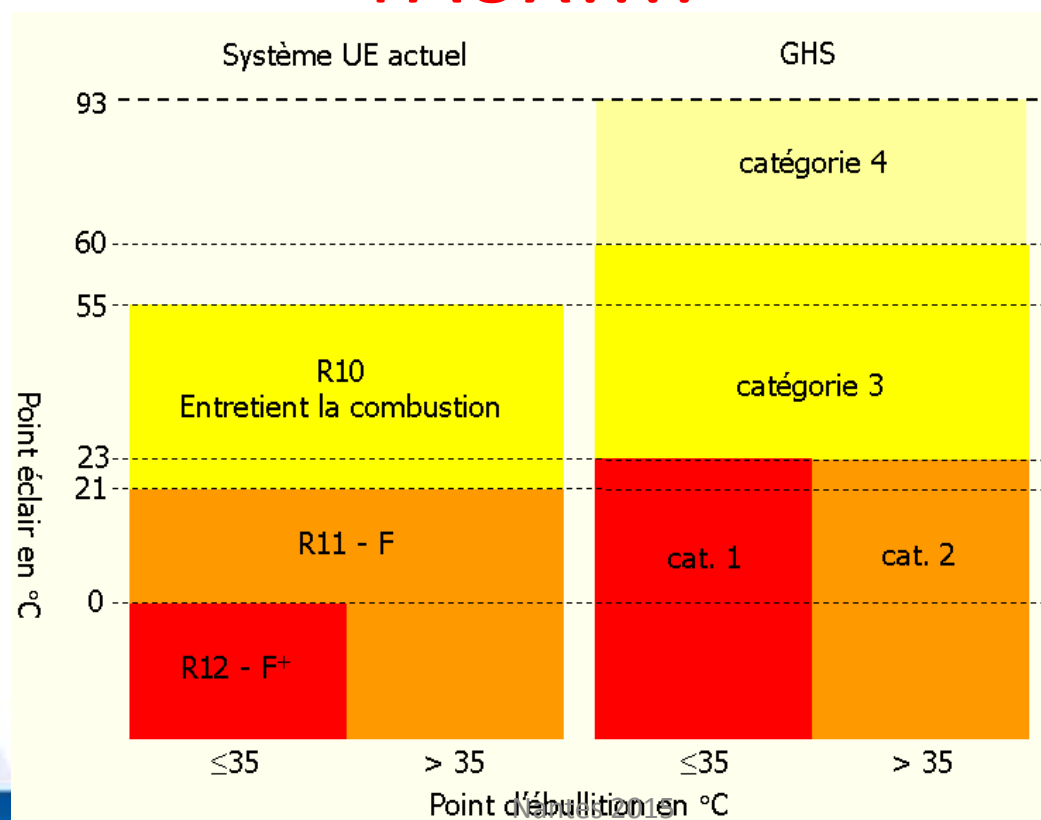
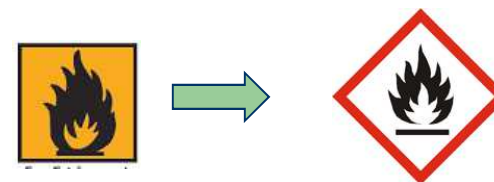


# Vrai ou faux ?

Direction de la Technologie

Un pictogramme inflammable devient un nouveau pictogramme inflammable?

**FAUX!!!!**



# Vrai ou faux ?

Direction de la Technologie

Avec le CLP, il existe un pictogramme exclusif pour les CMR ?



## Vrai ou faux ?

Direction de la Technologie

Avec le CLP, il existe un pictogramme exclusif pour les CMR ?



**FAUX!!!!**

Ne correspond PAS EXCLUSIVEMENT AUX CMR

# effets potentiels à long terme



Exemple :

les substances avec risques d'effets irréversibles

très graves

# Exemple : lessive de soude

Classement Actuel



C - Corrosif



CLP

?

R35 Provoque de graves brûlures

# Exemple : lessive de soude

Classement Actuel



C - Corrosif

R35 Provoque de graves brûlures



Classe : Corrosion cutanée

Catégorie : 1A

Mention d'avertissement : Danger

Mention de danger :  
H 314 : Provoque de graves  
brûlures de la peau et des lésions  
oculaires

Conseils de prudence :  
P260 – P264 – P 280



# Exemple : méthanol

## Classement Actuel



T



CLP

?

- R11 Facilement inflammable.
- R23/24/25 Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
- R39/23/24/25 Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

# Exemple : méthanol

## Classement Actuel



T



- R11 Facilement inflammable.
- R23/24/25 Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
- R39/23/24/25 Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.



Mention d'avertissement : Danger

Mentions de danger : Attention

H225: Liquide et vapeurs très inflammables

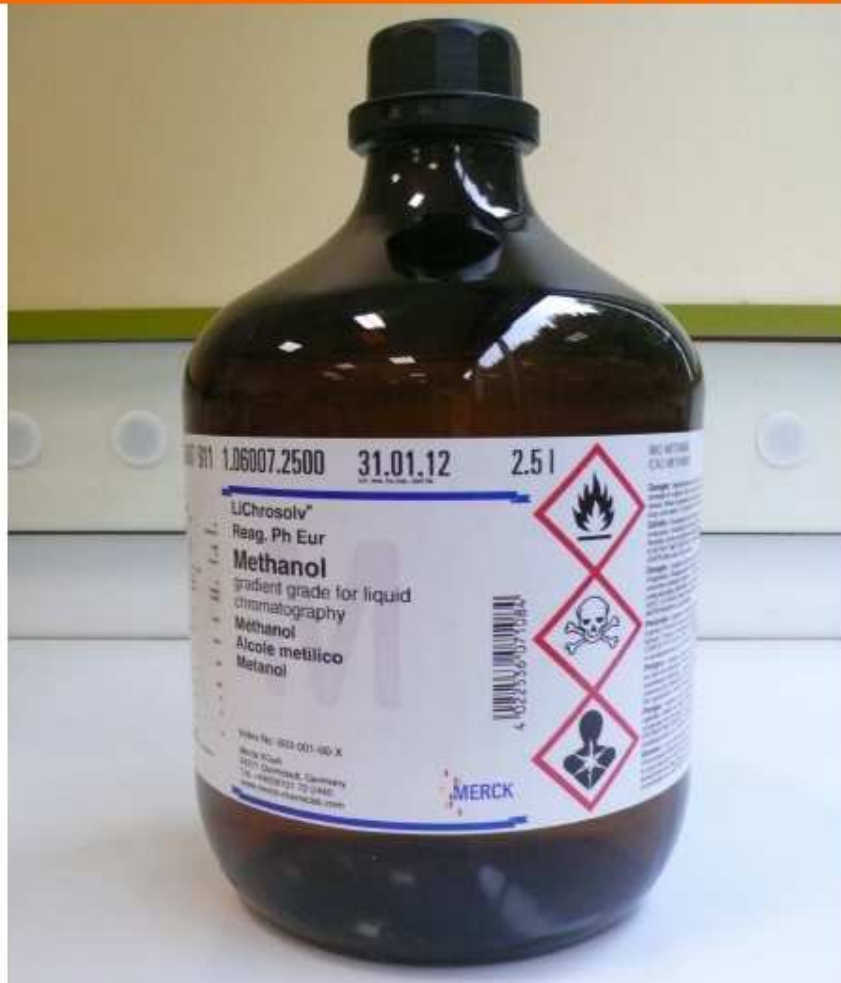
H331: Toxique par inhalation

H311: Toxique par contact cutané

H301: Toxique en cas d'ingestion

H370 : Risque avéré d'effets graves pour les organes

# LE CLP EN PRATIQUE POUR LE SALARIE : UN NOUVEL ETIQUETAGE



### **REGLEMENT CLP :**

[http://eurlex.europa.eu/JOIndex.do?year=2008&serie=L&textfield2=353&Submit=Rechercher&\\_submit=Rechercher&ihmlang=fr](http://eurlex.europa.eu/JOIndex.do?year=2008&serie=L&textfield2=353&Submit=Rechercher&_submit=Rechercher&ihmlang=fr)

### **SOMMAIRE COMMENTE DU CLP :**

[http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObjectaccesParReference/Pdf%20SGHSommaireCLP/\\$File/SGHSommaireCLP.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObjectaccesParReference/Pdf%20SGHSommaireCLP/$File/SGHSommaireCLP.pdf)

**ANNEXE VI tableaux 3.1 et 3.2 :** Listes des substances dangereuses pour lesquelles la classification et l'étiquetage sont harmonisés au niveau européen et donc obligatoirement applicables

Tableau 3.1 selon CLP et tableau 3.2 selon système préexistant

<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/classification-labelling/clp/CLP/>

## 3.5 Les phrases de risque

Quelques exemples :

R14 : Réagit violemment au contact de l'eau.

R15 : Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables.

Ces phrases de risque peuvent être combinées :

R14/R15 : Réagit violemment au contact de l'eau en dégageant des gaz extrêmement inflammables.

Pas de limite :

R48/20/21/22 : Nocif : Risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, contact avec la peau et ingestion

⇒ **Mentions de danger (H+3 chiffres) décrivant la nature et le degré de danger du produit.**



## 3.6 Les phrases de sécurité

S1 Conserver sous clé.

S2 Conserver hors de la portée des enfants.

Comme pour les risques, les phrases de sécurité peuvent être combinées

⇒ **Conseils de prudence (P+3 chiffres) sur les mesures de prévention pour l'utilisation, le stockage et l'élimination du produit ainsi que la conduite à tenir en cas d'accident**



## 4 Les produits Cancérogènes, Mutagènes et Reprotoxiques (CMR)

Ces composés sont soit toxiques pour la reproduction, pouvant entraîner entre autres :

- des possibilités de stérilité,
- un cancer,
- des mutations génétiques.

⇒ Certaines substances chimiques peuvent présenter plusieurs de ces dangers en même temps.



## 4- Les produits Cancérogènes (CMR)

- Le classement fait état de plusieurs seuils :
  - **catégories d'agents cancérogènes :**
    - **Catégorie 1A (Ex catégorie 1)**  
Substances dont le potentiel cancérigène pour l'être humain est avéré.
    - **Catégorie 1B (Ex catégorie 2)**  
Substances dont le potentiel cancérogène pour l'être humain est supposé (données animales).
    - **Catégorie 2 (Ex catégorie 3)**  
Substances suspectées d'être cancérogènes pour l'homme.

## 4- Les produits Cancérogènes (CMR) -Définition

### **Cancérogène :**

- Agent capable de provoquer le cancer ou d'en favoriser l'apparition ;
- Plusieurs agents peuvent être à l'origine d'un même cancer et potentialiser leurs effets :
  - tabac et amiante (cancer bronchique),
  - soleil et goudron (cancer de la peau),
  - alcool et tabac (cancer de la gorge)...

## 4- Les produits Mutagènes (CMR)

### – catégories d'agents mutagènes

- **Catégorie 1A (Ex catégorie 1)**

Substances dont la capacité d'induire des mutations héréditaires dans les cellules germinales des êtres humains est avérée (données épidémiologiques)

- **Catégorie 1B (Ex catégorie 2)**

Substances dont la capacité d'induire des mutations héréditaires dans les cellules germinales des êtres humains est supposée (test in vivo sur des cellules de mammifères).

- **Catégorie 2 (Ex catégorie 3)**

Substances préoccupantes du fait qu'elles pourraient induire des mutations héréditaires dans les cellules germinales des êtres humains.

## 4- Les produits Mutagènes (CMR)

### Définition

#### **Agents mutagènes :**

- Provoquent une altération d'un gène, d'un ensemble de gène ou d'un chromosome (mutation)
- Modification permanente et transmissible à l'hérédité.

## 4- Reprotoxiques (CMR)

- catégories d'agents toxiques pour la reproduction
  - **Catégorie 1A (Ex catégorie 1)**  
Substances dont la toxicité pour la reproduction humaine est avérée.
  - **Catégorie 1B (Ex catégorie 2)**  
Substances présumées toxiques pour la reproduction humaine.
  - **Catégorie 2 (Ex catégorie 3)**  
Substances suspectées d'être toxiques pour la reproduction humaine.

## 4- Reprotoxiques (CMR)

### Définition

#### **Toxiques pour la reproduction :**

- Baisse de la fertilité de la femme et/ou de l'homme
- Atteinte au bon déroulement de la grossesse
- Avortement, prématurité, malformations
- Contamination du lait maternel.

LES FICHES CMR

Dénomination		N° CAS	C	M	R	Sub
(R)-Epichlorhydrine	 CMR	51504-55-0	C2	-	-	0
(R)-Glycidol	 CMR	57044-25-4	C2	M3	R2	0
1-bromopropane	 CMR	106-94-5	-	-	R2	0
1,1,1-trichlorotoluène	 CMR	98-07-7	C2	-	-	0
1,2-bis(2-méthoxyéthoxy)éthane	 CMR	112-49-2	-	-	R2- R3	1
1,2-dibromoéthane	 CMR	106-93-4	C2	-	-	0
1,2-dichloroéthane	 CMR	107-06-2	C2	-	-	0
1,2-diéthoxyéthane	 CMR	629-14-1	-	-	R2- R3	1
1,2-diméthoxyéthane	 CMR	110-71-4	-	-	R2	1
1,2,3-trichloropropane	 CMR	98-18-4	C2	-	R2	0
1,3-butadiène	 CMR	106-99-0	C1	M2	-	0
1,3-dichloro-2-propanol	 CMR	98-23-1	C2	-	-	0
1,3-propanesultone	 CMR	1120-71-4	C2	-	-	0
1,3,5-tris(oxiranylméthyl)-1,3,5-triazine-2,4,6 (1H,3H,5H)-trione	 CMR	2451-62-9	-	M2	-	0
2-éthoxyéthanol	 CMR	110-80-5	-	-	R2	2
2-méthoxyéthanol	 CMR	109-86-4	-	-	R2	2
2-méthoxypropanol	 CMR	1589-47-5	-	-	R2	1
2-méthylaziridine	 CMR	75-55-5	C2	-	-	0
2-nitrotoluène	 CMR	98-72-2	C2	M2	R3	0
2,2'-(nitrosoimino)biséthanol	 CMR	1116-54-7	C2	-	-	0
2,4-diaminotoluène	 CMR	95-80-7	C2	M3	R3	0
3-propanolide	 CMR	57-57-6	C2	-	-	0
4-méthyl-m-phénylènediamine	 CMR	95-80-7	C2	M3	R3	0
4,4'-bi-o-toluidine	 CMR	119-93-7	C2	-	-	0
4,4'-méthylène bis(2-chloroaniline)	 CMR	101-14-4	C2	-	-	0
4,4'-méthylènedianiline	 CMR	101-77-9	C2	M3	-	0
Acétate de 2-éthoxyéthyle	 CMR	111-15-9	-	-	R2	1
Acétate de 2-méthoxyéthyle	 CMR	110-49-6	-	-	R2	4
Acétate de 2-méthoxypropyle	 CMR	70857-70-4	-	-	R2	1
Acide méthoxyacétique	 CMR	625-45-6	-	-	R2	0
Acrylamide	 CMR	79-06-1	C2	M2	R3	5
Acrylonitrile	 CMR	107-13-1	C2	-	-	0
Azoture de plomb	 CMR	13424-46-9	-	-	R1	0
Benzène	 CMR	71-43-2	C1	M2	-	10
Benzo[a]pyrène	 CMR	50-32-8	C2	M2	R2	9
Béryllium et composés	 CMR	7440-41-7	C2	-	-	0
Butane (> 0,1% de butadiène)	 CMR	106-97-8	C1	M2	-	0
C.I. Pigment Red 104	 CMR	12056-85-8	C2	-	R1- R3	8
C.I. Pigment yellow 34	 CMR	13Nantes 2015	-	-	R1- R3	1



## 5 Prévention

Direction de la Technologie

- Substitution des agents CMR
- Utilisation de système clos si remplacement non réalisable
- Evaluation des risques et mise au point de méthodes de travail appropriées permettant d'éviter ou de minimiser le dégagement d'agents cancérrogènes (protections collectives, protections individuelles)
- Réduction de l'utilisation de CMR (nombre et quantités) et du nombre de travailleurs susceptibles d'être exposés
- Information du personnel
- Tenue d'une liste des travailleurs concernés
- Aptitude par la médecine du travail
- Fiche et attestation individuelle d'exposition (FIE/AIE)
- Surveillance médicale port professionnelle
- Dossier médical conservé 50ans après la fin de l'exposition aux agents



# PREVENTION DU RISQUE CHIMIQUE

**PROPOSER des mesures visant à :**

**Intégrer  
la sécurité  
en amont**

- Conception des bâtiments
- Choix des procédés
- Choix des équipements de travail

**Organiser  
le travail**

- Limiter le nombre de salariés exposés
- Etablir des procédures et des consignes de travail

**Limiter  
les effets  
néfastes**

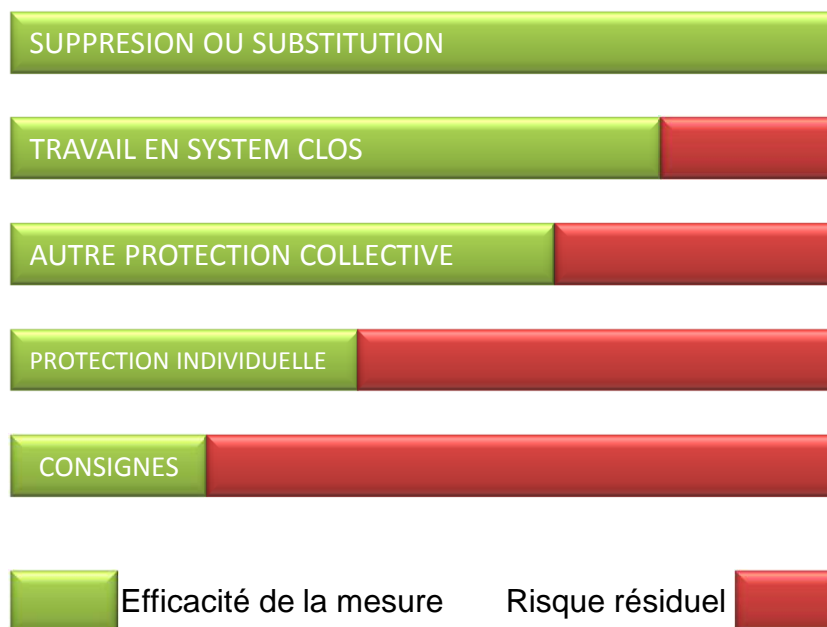
- Mettre en œuvre des moyens de protection collective
- Mettre à disposition des EPI (risques résiduels)

**Informé  
sur les risques  
et protections**

- Informer sur la nature des risques
- Informer sur les mesures de prévention,
- Informer sur le contrôle de l'efficacité des moyens de protection

**Former  
à la sécurité**

- Prévoir des formations adaptées,
- Renouveler les formations périodiquement et à chaque modification de procédés et/ou modes opératoires



## Description de l'utilisation du produit

Le chlorure de méthylène ou dichlorométhane (DCM) est le constituant principal des produits de décapage de peinture, utilisés en particulier dans le bâtiment.

C'est un solvant efficace pour les peintures solvantées et pratique d'utilisation.

## Avis sur la substitution

Le chlorure de méthylène est utilisé pour ses propriétés solvantes et son évaporation rapide. D'autres produits ou d'autres procédés peuvent être envisagés.

## Produits de substitution

Il est possible d'utiliser :

- > des solvants « ramollisseurs » de peinture ne contenant ni produits chlorés, ni produits classés toxiques ;
- > des formulations contenant des dérivés du 1,3-dioxolane-2-one (exemples : carbonate d'éthylène, carbonate de propylène, carbonate de glycérol...). Ces produits sont généralement peu volatils et non inflammables à température ambiante ;
- > des produits aqueux fortement basiques, selon le type de peinture à éliminer.

## Procédés de substitution

### Décapage par des granulés de glace ou CO<sub>2</sub>

Attention au risque d'anoxie pour l'utilisation de CO<sub>2</sub> en milieu confiné ou insuffisamment ventilé.

### Sablage et autres projections haute pression

Le décapage par un sablage, la projection à haute pression avec un matériau exempt de silice et des « média plastiques » peuvent être utilisés.

*Nota : les appareils à haute pression sollicitent les membres supérieurs avec risque de troubles musculosquelettiques et sont bruyants. Attention à bien se protéger contre les projections de particules mais aussi contre l'inhalation des poussières du décapant et du matériau décapé.*

### Décapage laser

*Nota : il existe des risques spécifiques à ce procédé (cf. ND 2212).*

Sources / biblio :

INRS, ED 784, Équipements à jets d'eau sous haute et très haute pression

INRS, ND 1958, Exposition professionnelle au dichlorométhane

INRS, ND 2212, Évaluation et prévention des risques optiques induits par le nettoyage laser des bâtiments

IRSST, B-070, La substitution des solvants par le carbonate de propylène ([www.irsst.qc.ca](http://www.irsst.qc.ca))

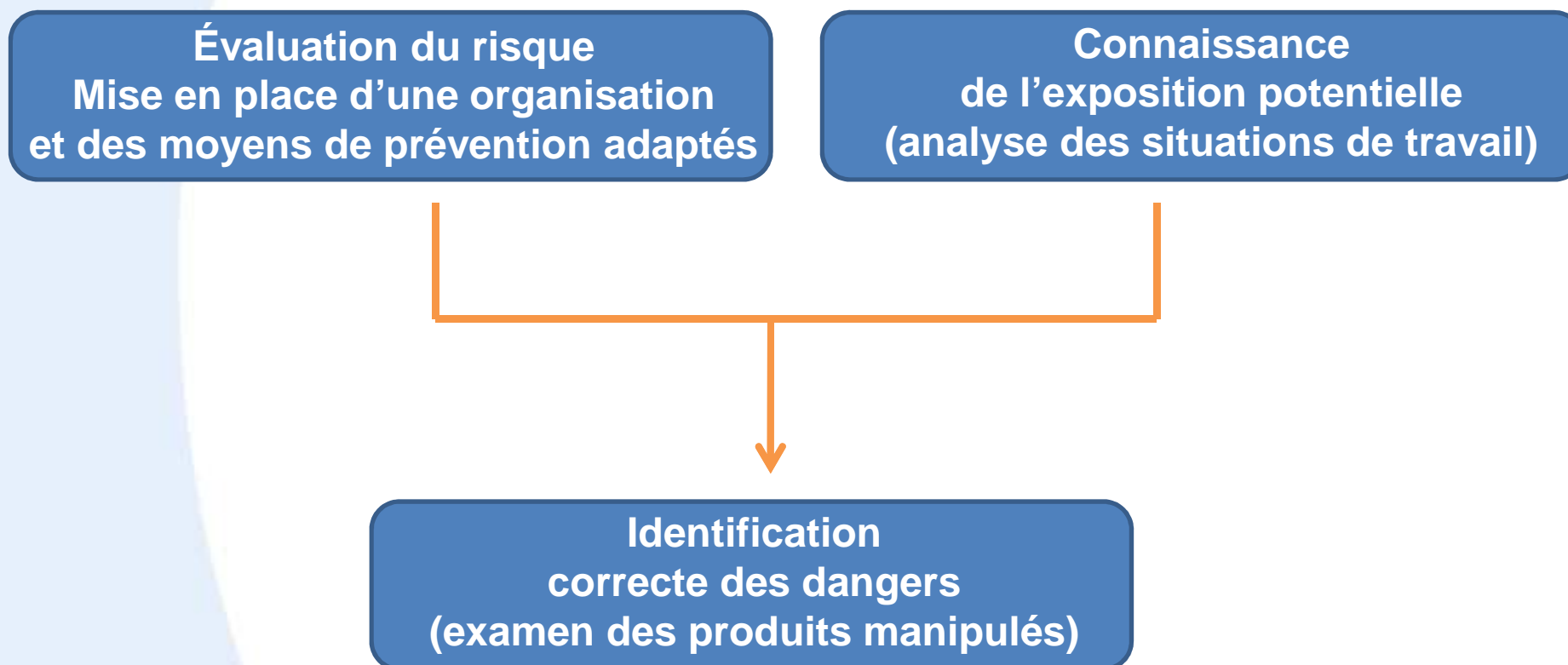
Nantes 2015



## 6 Action de l'inspecteur du travail

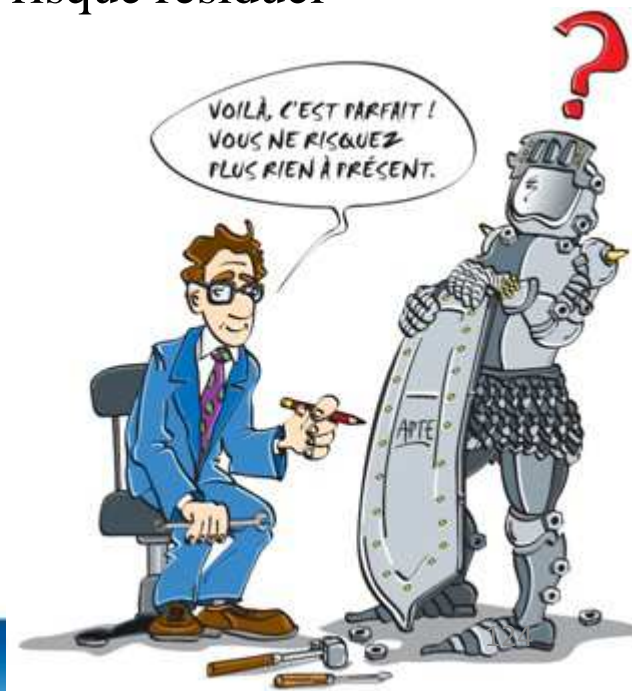
- Un inspecteur du travail peut arrêter temporairement l'activité d'une entreprise si une situation dangereuse est détectée en lien avec une exposition à certaines substances chimiques.
- Cette mesure s'applique pour l'instant à 5 substances CMR de catégorie 1 ou 2 et qui font l'objet de valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) contraignantes :
  - le benzène
  - le plomb métallique et ses composés
  - les poussières de bois
  - le chlorure de vinyle monomère
  - NN-diméthylacétamide
- Voir [décret n°2007-1404 du 28 septembre 2007](#) et [arrêté du 28 septembre 2007](#)

## 7 Maîtrise du risque chimique



## 7 Maîtrise du risque chimique

- Objectifs :
  - Prévention intégrée pour éliminer le risque à la source
  - Prévention collective pour confiner le risque
  - Protection individuelle pour traiter le risque résiduel





## 7.1 La prévention intégrée

- Réduction du paramètre DANGER :
  - Substitution d'une substance dangereuse par une substance moins dangereuse
    - Par exemple, le remplacement du trichloréthylène par du white-spirit comme solvant de dégraissage diminue le risque d'intoxication, mais entraîne un risque d'incendie.
  - Modification du procédé pour ne plus générer certaines substances dangereuses
- Réduction du paramètre PROBABILITE d'exposition :
  - Vase clos, éloignement des opérateurs, automatisation,...
    - C'est le travail en « boîtes à gants », sous hotte ou sorbonne de laboratoire
    - Des installations télécommandées et contrôlées à distance sont très répandues dans des activités à haut risque : grande industrie chimique, pétrochimie, nucléaire, etc...
  - Réduction de la volatilité (moins de produits dans l'air)
  - Forme physique en évitant pulvérulents, aérosols,...

## 7.2 La prévention collective

A défaut de cette prévention dite intégrée, il faut prévoir une protection collective afin de séparer partiellement l'homme et le polluant.

- Mise en place de ventilation
  - D'autant plus efficace que le captage est proche de la source d'émission
- Organisation du travail
  - Interdiction d'accès à certaines zones au personnel non habilité
- Signalisation de sécurité

## 7.3 La protection individuelle (EPI)

- S'il subsiste encore quelques risques, on a recours à l'utilisation d'équipements de protection individuelle :
  - Blouse
  - Gants
  - Lunettes (les lunettes de vues ne sont pas de bonnes lunettes de protection !!!)
  - Masques respiratoires
  - Ecran facial
  - Tenue zone blanche/stérile
  - ...



*Bien souvent, ces équipements gênent les travailleurs pour accomplir leur tâche, aussi la protection individuelle ne doit être choisie que lorsque la prévention intégrée et la protection collective sont impossibles ou insuffisantes .*

# LES E.P.I.



# D'autres pictogrammes



# D'autres pictogrammes



## 7.3 La protection individuelle (EPI): Le cas des gants

Les limites des gants de protection chimiques sont :

- Pas de matériau universel
- L'épaisseur : gant jetable peu résistant chimiquement et mécaniquement.  
gant réutilisable : réelle protection chimique, mais manipulation pas toujours aisée !

Les gants jetables doivent être utilisés dans des manipulations au cours desquelles (sauf accident) la main n'est pas en contact direct avec le produit. Ils doivent être impérativement changés après tout contact avec un produit chimique.

On ne tape pas sur un clavier, console avec des gants usagés !

On n'ouvre pas non plus les portes avec !

On pense aux autres utilisateurs !

- Le matériau : latex, nitrile, néoprène, pvc etc...
- ⇒ Aucun matériau ne résiste de façon permanente à un produit
- ⇒ Aucun matériau ne résiste à toutes les substances



## 7.3 La protection individuelle (EPI): Le cas des gants






Bonnes pratiques de laboratoire concernant les gants :

- Choisir ses gants en fonction des produits utilisés
- Mettre deux paires de gants différentes si il n'y a pas de gants adaptés
- Changer les gants régulièrement et en cas de souillure
- Se laver les mains avec un savon non agressif après le retrait des gants

-Pour choisir ses gants, il existe des tables de résistance chimique, par exemple :

*[strenta.s.free.fr/ELV/cahier/Som/?download=mapa\\_table.pdf](http://strenta.s.free.fr/ELV/cahier/Som/?download=mapa_table.pdf)*

Les renseignements peuvent être obtenus directement auprès du revendeur !

					
Acétaldéhyde (aldéhyde acétique)	+	+	-	-	-
Acétate d'ammonium	++	++	++	++	++
Acétate d'éthyle	-	+	=	=	-
Acétate de butyle	-	+	+	=	-
Acétate de vinyle	-	=	=	=	-
Acétone	=	=	-	-	-
Acide acétique à 50 %	++	++	=	-	++
Acide acétique glacial	+	++	=	=	=
Acide chlorhydrique à 30 % et à 5 %	++	++	++	++	++
Acide chromique	=	+	=	=	+
Acide citrique	++	++	++	++	++
Acide fluorhydrique à 30 %	+	++	+	+	++
Acide formique à 90 %	+	++	=	=	++
Acide lactique à 85 %	+	++	+	+	++
Acide nitrique à 20 %	+	++	+	+	++
Acide oléique	+	++	++	++	+
Acide oxalique	++	++	++	++	++
Acide phosphorique à 75%	++	++	++	++	++
Acide sulfurique concentré	=	+	=	-	+
Acide sulfurique dilué (batterie)	++	++	++	++	++
Alcool amylique	=	+	+	+	=
Alcool benzylique	=	+	=	++	+
Ammoniaque concentrée	++	++	+	+	++
Aniline	=	++	-	+	=
Asphalte	-	=	++	++	=
Benzaldéhyde (aldéhyde benzoïque)	-	=	=	+	-
Benzène	-	-	=	++	-
Betteraves	++	++	++	++	++
Beurre	-	++	++	++	=
Bicarbonate de potassium	++	++	++	++	++
Bicarbonate de sodium	++	++	++	++	++
Bichromate de potassium	=	++	++	++	++
Bisulfite de sodium	++	++	++	++	++
Boissons alcoolisées	++	++	++	++	++
Boissons sans alcool	++	++	++	++	++
Borax	++	++	++	++	++

					
Cyclohexanone	+	=	-	-	-
Décolorants pour coiffure	++	++	++	++	++
Desherbants	+	++	++	++	+
Détergents ménagers	++	++	+	+	++
Diacétone alcool	++	++	+	=	-
Dibutylether	-	=	+	+	=
Dibutylphthalate	=	++	++	++	-
Dichloroéthane	-	=	=	++	-
Diethanolamine	++	++	++	++	++
Diocetylphthalate	=	++	++	++	-
Eau de javel	+	++	++	++	+
Eau oxygénée	=	++	++	++	++
Eau régale	-	+	=	=	=
Engrais	++	++	++	++	++
Essence de térébenthine	-	=	++	++	=
Essence voiture	-	+	++	++	=
Ethanol (alcool éthylique)	+	++	++	++	++
Ether de pétrole	-	=	++	++	-
2-Ethoxyethanol	=	++	++	++	+
2-Ethoxyethylacetate	-	++	=	=	-
Ethylamine	-	+	-	-	-
Ethylaniline	=	++	++	++	=
Ethylèneglycol	++	++	++	++	++
Fixateurs	++	++	++	++	++
Fluides hydrauliques (esters)	++	++	++	++	=
Fluorures	=	++	++	++	=
Formaldéhyde (formol) à 30 %	++	++	++	++	++
Fuels	-	=	++	++	+
Furol (furfurol ou furaldéhyde)	+	++	-	++	-
Gazoil	-	+	++	++	+
Glycérine	++	++	++	++	++
Glycols	++	++	++	++	++
Graisses animales	=	++	++	++	+
Graisses minérales	-	=	++	++	=
Hexane	-	+	++	++	=
Huile d'arachide	-	++	++	++	=

					
Lessives en poudre	++	++	++	++	++
Magnésie	++	++	++	++	++
Méthanol (alcool méthylique)	=	+	++	++	+
2-Méthoxyethanol	=	++	++	++	+
Méthylamine	+	++	++	++	++
Méthylaniline	=	=	++	++	++
Méthylethylcétone	+	=	-	-	-
Méthylisobutylcétone	+	=	-	-	-
Monochlorobenzène	-	=	=	++	-
Monoéthanolamine	++	++	++	++	++
Naphta (white spirit)	-	+	++	++	+
Naphtalène	-	=	+	++	-
Nitrate d'ammonium	++	++	++	++	++
Nitrate de calcium	++	++	++	++	++
Nitrate de potassium	++	++	++	++	++
Nitrate de sodium	++	++	++	++	++
Nitrobenzène	-	=	-	++	-
Nitropropane	=	=	-	-	-
Octanol (alcool octylique)	++	++	++	++	++
Parfums et essences	++	++	++	++	++
Peinture à l'eau	++	++	++	++	++
Peinture glycérophtalique	-	=	++	++	=
Perchloréthylène	-	=	++	++	=
Permanganate de potassium	++	++	++	++	+
Phenol (acide phenique)	=	+	+	+	+
Phosphates de calcium	++	++	++	++	++
Phosphates de potassium	++	++	++	++	++
Phosphates de sodium	++	++	++	++	++
Poissons et crustacés	=	++	++	++	=
Potasse concentrée	++	++	+	++	++
Produits pétroliers	-	=	+	++	=
Produits pour mise en plis	++	++	++	++	++
Résines polyesters	-	=	+	+	=
Shampooings	++	++	++	++	++
Silicates	++	++	++	++	++
Soude concentrée	++	++	+	++	++

Bromures	=	++	++	++	=	Huile d'olive	-	++	++	++	=	Styrène	-	=	=	++	-
n - butanol (alcool butylique)	+	++	++	++	++	Huile de coupe	-	++	++	++	++	Sulfate de potassium	++	++	++	++	++
Butoxyethanol	+	++	++	++	=	Huile de lard	-	++	++	++	=	Sulfate de sodium	++	++	++	++	++
Carbonate d'ammonium	++	++	++	++	++	Huile de lin	-	++	++	++	=	Sulfate de zinc	++	++	++	++	++
Carbonate de potassium	++	++	++	++	++	Huile de navette	-	=	++	++	-	Sulfites, bisulfites, hyposulfites	++	++	++	++	++
Carbonate de sodium	++	++	++	++	++	Huile de paraffine	-	=	++	++	=	Teintures (cheveux)	++	++	++	++	++
Chaux éteinte	++	++	++	++	++	Huile de pin	-	=	++	++	=	Tétrachlorure de carbone	-	=	+	++	=
Chaux vive	++	++	++	++	++	Huile de ricin	-	++	++	++	=	THF = Tétrahydrofuranne	=	=	-	-	-
Chlore	=	++	++	++	=	Huile de soja	-	++	++	++	=	Toluène	-	=	+	++	=
Chloroacétone	++	++	-	-	-	Huiles de frein (lookheed)	=	++	++	++	+	Tributylphosphate	-	=	-	-	-
Chloroforme	-	-	=	+	-	Huiles de graissage	-	=	++	++	=	Trichloréthylène	-	=	=	++	-
Chlorure d'ammonium	++	++	++	++	++	Huiles diesel	-	=	++	++	=	Triéthanolamine à 85 %	++	++	++	++	++
Chlorure de calcium	++	++	++	++	++	Huiles hydrauliques (pétrole)	-	=	++	++	=	Trinitrobenzène	-	=	+	++	=
Chlorure de méthylène	-	=	=	+	-	Huiles pour turbines	-	=	++	++	=	Trinitrotoluène	-	=	+	++	=
Chlorure de potassium	++	++	++	++	++	Hydroxyde de calcium	++	++	++	++	++	Triphénylphosphate	=	+	-	-	-
Chlorure de sodium	++	++	++	++	++	Hypochlorite de calcium	++	++	++	++	++	Vinaigre et condiments	++	++	++	++	+
Créosote	=	++	++	++	+	Hypochlorite de sodium	++	++	++	++	++	Volailles	=	++	++	++	-
Crésol	+	++	++	++	+	Isobutanol (alcool isobutylique)	+	++	++	++	++	Xylène	-	=	+	++	=
Cyanure de potassium	++	++	++	++	++	Isobutylcétone	++	+	-	-	-	Xylophène	-	=	+	++	=
Cyclohexane	-	++	++	++	=	Kérosène	-	+	++	++	+						
Cyclohexanol	++	++	++	++	++	Lait et produits laitiers	=	++	++	++	-						


Cette table ne donne que des indications générales sur les matériaux. Il convient de tenir compte du fait que la résistance d'un gant est influencée par des facteurs tels que la nature exacte du produit chimique, sa température, sa concentration, l'épaisseur du gant, le temps d'immersion, etc.

**Nous vous recommandons de vous référer aux informations sur les résistances chimiques de chaque gant\* et de mener un essai préalable pour déterminer si le gant est adapté aux conditions d'utilisation réelles.**

- ++ Excellent** Le gant peut être utilisé en **contact prolongé** avec le produit chimique (dans la limite du temps de passage)\*.
- + Bon** Le gant peut être utilisé en **contact intermittent** avec le produit chimique (pour une durée totale inférieure au temps de passage)\*.
- = Moyen** Le gant peut être utilisé contre des **éclaboussures** du produit chimique.
- Déconseillé** L'usage de ce gant **n'est pas recommandé**.

\*Pour plus d'informations, consultez le Guide de résistance chimique ou les Brochures produits Mapa Professionnel disponibles auprès du Service Technique Client.

 Latex naturel

 Néoprène

 Nitrile

 Fluoroélastomère

 Vinyle (PVC)



# Retirer les gants sans se contaminer les mains



## 7.3 La protection individuelle (EPI): Les masques

Deux grandes familles d'appareils respiratoires existent :

- **Les appareils filtrants** : l'air vicié est rendu respirable par son passage à travers un filtre. Ils ne doivent jamais être utilisés dans une atmosphère pauvre en  $O_2$ .
- **Les appareils isolants** : l'air respiré provient d'une source extérieure.
- L'utilisateur est isolé de l'atmosphère contaminée.

## 7.3 La protection individuelle (EPI): Les masques

Les appareils filtrants peuvent être :




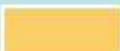






- Munis de filtres anti-poussières (aérosols solides et/ou liquides), 3 classes de filtres :

Classe 1 : (P1 ou FFP1 pour les masques jetables) utilisés contre des aérosols solides et/ou liquides sans toxicités spécifiques (faible capacité)

Classe 2 : (P2 ou FFP2) utilisés contre des aérosols solides et/ou liquides dangereux ou irritants (capacité moyenne)

Classe 3 : (P3 ou FFP3) utilisés contre des aérosols solides et/ou liquides toxiques (grande capacité)

- Munis de filtres anti-gaz : les filtres sont en charbon actif, choisi en fonction de la nature des polluants. Il existe un code couleur sur les filtres :

Couleur	Type de filtre	Principaux domaines d'utilisation
	AX	Gaz et vapeur de composés organiques. Point d'ébullition < 65 ° C
	A	Gaz et vapeur de composés organiques. Point d'ébullition > 65 ° C
	B	Gaz et vapeur inorganiques, p. ex. chlore, hydrogène sulfuré, acide cyanhydrique
	E	Dioxyde de soufre, acide chlorhydrique
	K	Ammoniac
	CO	Monoxyde de carbone
	Hg	Vapeurs de mercure
	NO	Vapeurs nitreuses et bioxyde d'azote
	Reaktor	Iode radioactif y compris l'iodure de méthane radioactif
	P	Particules



### LES OBLIGATIONS DE L'EMPLOYEUR

- ➔ Mettre à disposition les équipements nécessaires
- ➔ Veiller à leur utilisation effective
- ➔ Les maintenir en état de conformité
- ➔ Les vérifier et les contrôler
- ➔ Informer, former et établir les consignes d'utilisation

### LES OBLIGATIONS DE L'UTILISATEUR

↳ Utilisation des équipements de protection individuelle prescrits selon l'évaluation des risques

↳ Par le biais de consignes, de notes, de feuilles de marche, du règlement intérieur, ...

## 8 L'évaluation du risque chimique

- Il apparaît souvent nécessaire de s'assurer que l'exposition à des substances chimiques au cours du travail ne représente pas un danger pour la santé des opérateurs.
  - La voie principale de pénétration des produits toxiques dans l'organisme humain est la voie respiratoire.
  - Une autre approche consiste à pratiquer des analyses des milieux biologiques des sujets exposés (sang, urines ...), analyses qui ont pour but de déceler la quantité totale de substances absorbées.
- ⇒ Cette approche tient compte de l'absorption par d'autres voies que la respiratoire (peau, ingestion...). Elle présente l'avantage, en outre, de dépister les sujets hypersensibles.
- ⇒ Dans la pratique, l'idéal réside dans la combinaison des deux approches.

## 8 L'évaluation du risque chimique

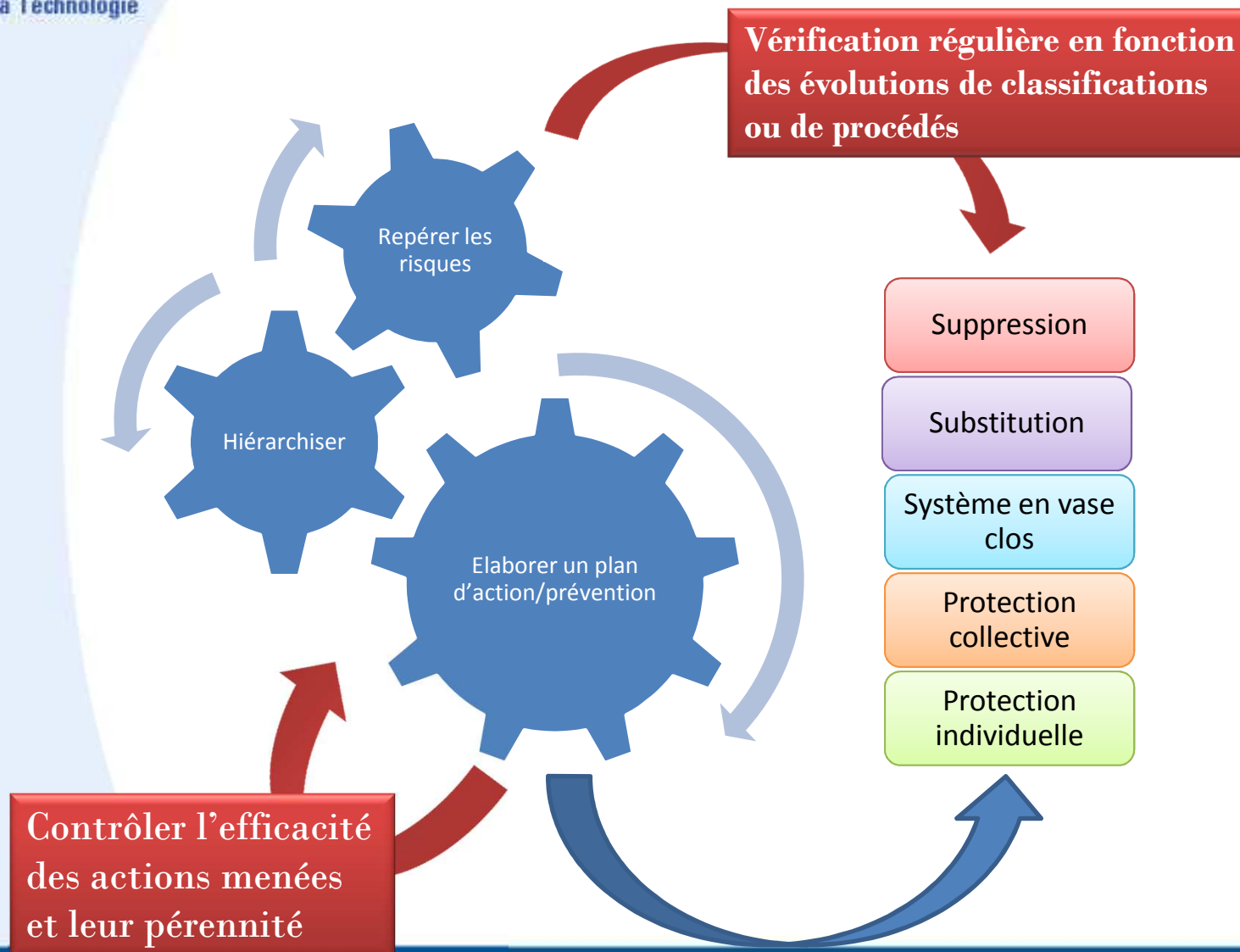
$$\text{Risque} = \int (\text{danger} * \text{exposition})$$

Il existe de très nombreuses méthodes  
d'évaluation des risques, deux exemples :

Méthodologie d'évaluation simplifiée du risque chimique, INRS  
(ND 2233-200-05)

Evaluation et prévention des risques professionnels liés aux  
agents chimiques, UIC (DT 80)

# 8 L'évaluation du risque chimique : méthodologie



# 8 L'évaluation du risque chimique : hiérarchisation.

Direction de la Technologie

Indice de danger croissant →

Indice  
De  
Protection  
croissant ↓

	1	2	3	4	5
1					Zone 3
2					
3			Zone 2		
4	Zone 1				
5 et +					

## Evaluation des conditions de mise en œuvre

Niveau de protection collective	Exposition de l'opérateur par inhalation
1 : absence de ventilation au captage	Très probable
2 : ventilation locale	Probable
3 : ventilation locale efficace	Possible
4 : ventilation enveloppante	Faible
5 : système clos	Maîtrisée



## Evaluation des dangers : peut se faire à partir des phrase de risque (maintenant H)

Indice de danger	Phrases R
5	R26, R27, R28, R32, R39, R42, R45, R46, R49, R60, R61
4	R23, R24, R25, R29, R31, R35, R48
3	R20, R21, R22, R33, R34, R40, R41, R43, R62, R63, R64, R65, R67, R68
2	R36, R37, R38, R66
1	Pas de phrase R

# 8 L'évaluation du risque chimique : hiérarchisation.

Direction de la Technologie

Indice de danger croissant

Indice De Protection croissant

		1	2	3	4	5
1						Zone 3
2						
3				Zone 2		
4		Zone 1				
5 et +						

Zone 1 : situation acceptable

Zone 2 : situation améliorable

Zone 3 : situation à priori indésirable

## 8.1 Mesure de la pollution

### **Exemple des solvants :**

Exemple des solvants :

Utilisation des solvants :

- Plus d'un million de tonnes de solvants utilisés dans l'industrie
- Plus de 15% des salariés exposés
- En proportion variable dans un grand nombre de produits
- Dans toutes les activités
- Effets néfastes sur la santé et l'environnement

## 8.1 Mesure de la pollution

- Certaines techniques permettent de mesurer directement sur place la concentration en polluant de manière presque instantanée (analyse de gaz à l'aide de tubes détecteurs à réaction colorée, par exemple). D'autres techniques exigent d'opérer en deux temps ; après une période de prélèvement d'un volume connu d'air pollué, l'échantillon est analysé en laboratoire .
- Notons que cette pratique du prélèvement d'atmosphère est du ressort du spécialiste.

## 8.2 Notions de Valeur Limite

Ce sont des valeurs de concentration du polluant dans l'atmosphère (exprimées en  $\text{mg}/\text{m}^3$ ) en deçà desquelles on considère généralement qu'une personne peut être exposée sans risque d'altération de sa santé.

Leur respect permet de limiter efficacement l'exposition à une substance dangereuse.

En France, il existe deux types de V.L . pour 400 produits environ:

## 8.2 Notions de Valeur Limite

Il existe deux types de valeurs limites:

Les **Valeurs réglementaires contraignantes**, fixées par décret en Conseil d'Etat.

(Ex: amiante, benzène, plomb, silice, poussières de bois)

Les **Valeurs indicatives, non réglementaires**, fixées par arrêtés par divers organismes (CNAM,...)

(Ex: Toluène, Méthyléthylcétone...)

## 8.3 Valeur Limite d'Exposition Professionnelle VLEP

- *La valeur limite d'exposition : V.L.E.*

Il s'agit de la valeur maximale (instantanée ou sur une période maximale de 15 minutes) de la concentration d'une substance dans l'air qui ne doit pas être dépassée sans risques pour la santé. La V.L.E. vise à protéger les salariés contre les effets aigus.  
Exemple : Chlore :  $V.L.E. = 3 \text{ mg /m}^3$

⇒ Permet d'éviter une intoxication aiguë



## 8.3 Valeur Moyenne d'Exposition (VME)

- C'est la valeur admise pour la moyenne dans le temps de concentrations auxquelles un travailleur peut être exposé au cours d'un poste de travail de 8 heures. Les V.M.E. tendent à éviter des effets résultant d'une exposition prolongée.
    - Exemple :

Styrène :	V.M.E= 215 mg/m <sup>3</sup>
Acétone :	V.M.E= 1800mg /m <sup>3</sup>
  - Les valeurs limites d'exposition professionnelle sont déterminées à partir de la relation **Dose / Effets**
  - Elles sont susceptibles d'évoluer avec le développement des connaissances toxicologiques et médicales. L'I.N.R.S. publie régulièrement la listes des V.M.E. professionnelles utilisables en France.
- ⇒ **Permet d'éviter une intoxication chronique**

# Le Formaldéhyde

Direction de la Technologie

- En France, la limite d'exposition en milieu de travail est de :
  - 1.0 ppm (VLE sur 15 mn) et de 0.5 ppm (VME sur 8 H).
- La limite d'exposition en qualité d'air intérieur au domicile ne doit pas dépasser :
  - 0.08 ppm sur 24 H (limite conseillée par l'American Lung Association).
- 0.8 à 1.0 ppm odeur décelable (ce seuil de détection olfactif est également la valeur limite sur 15 mn (VLE))
- 2 – 3 ppm irritation perceptible des yeux, du nez, de la gorge et de la trachée, pouvant provoquer une toux
- 4 – 5 ppm larmes, respiration difficile
- > de 10 ppm respiration difficile, sensations de brûlures fortes dans le nez, la trachée et larmolement abondant
- 20 ppm **Limite IDLH** (*Immediately Dangerous to Life and Health*)
- 50 - 100 ppm peut provoquer de l'oedème pulmonaire, une pneumonie ou même la mort

## 8.4 Médecine du travail : rôles

### Missions du MT

**Conseiller du chef d'entreprise, des travailleurs, des représentants du personnel et des services sociaux...** protection contre l'ensemble des nuisances, et notamment contre les risques d'utilisation des produits dangereux...

- ⇒ Conduit des **actions sur le milieu du travail** (Plan d'activité, Fiche d'entreprise...)
- ⇒ Procède à des **examens médicaux**(ex. cliniques et ex. complémentaires)

## 8.4 Médecine du travail : rôles

### **Rôle du médecin du travail en matière de prévention**

- Exercer sa mission propre en collaboration avec les autres professionnels
- Contribuer à la prévention collective plutôt qu'individuelle :
  - par la participation à l'évaluation des risques par la fiche d'entreprise
  - par la collaboration avec le CHSCT
  - par la participation à l'amélioration des conditions de travail, l'action sur les produits eux-mêmes mais aussi sur les conditions de leur mise en oeuvre, les recherches en vue de la substitution
  - ...
- Contribuer à la veille sanitaire et aux politiques de Santé Publique

## Plan Santé Travail 2 (2010-2014)

Direction de la Technologie

Lancé le 12 juillet 2010

4 grands axes:

- Améliorer la connaissance en Santé au Travail
- Poursuivre une politique active de prévention des risques professionnels (en particulier en direction de **Risques prioritaires, dont le risque chimique, Secteurs prioritaires et Publics particuliers**)
- Encourager les démarches de prévention des risques dans les entreprises, notamment les PME et les TPE
- Pilotage du plan, communication, développement et diversification des outils pour une effectivité du droit

**Le risque chimique est au premier plan, en raison de son impact en milieu du travail mais aussi bien sûr en raison des interactions avec l'environnement.**

Le PRST est en phase de finalisation. Il décline le PST 2 sous l'égide de la DIRECCTE avec l'aide du Comité régional de Prévention des Risques Professionnels.

Selon 4 axes d'actions:

- Développer la production de la recherche et de la connaissance en Santé au Travail ...
- Développer les actions de prévention des risques professionnels
- Renforcer l'accompagnement des entreprises dans leurs actions de prévention en s'attachant tout particulièrement aux entreprises de moins de 50 salariés
- Renforcer la coordination et la mobilisation des différents partenaires. Le risque chimique et en particulier le risque cancérigène ainsi que des risques émergents comme les nanoparticules y seront des priorités

## 8.5 Evaluation du risque chimique

### **Evaluation quantitative :**

- Analyses d'atmosphères (poussières, gaz, vapeurs, fumées, aérosols) selon des critères toxicologiques ou médicaux
- Comparaison des résultats d'analyses avec les valeurs limites d'exposition (VLE, VME)
- Surveillance biologique de l'exposition
- Interprétation des résultats



## 8.5 Evaluation du risque chimique

Direction de la T

PRODUITS	SO ppm	VL ppm
Alcool méthylique	1000	200
Tétrachlorure de carbone	150	2
Acétone	50	750
Benzène	20	5
Xylène	2	100
Nitrobenzène	1	1
Acide formique	1	5
Phosgène	0,5	0,1
Ether éthylique	0,3	400
Chlore	0,1	1
Acide acétique	0,1	10
Méthylmercaptan	0,002	0,5
Hydrogène sulfuré	0,001	5
Monoxyde de carbone	Inodore	50
Vapeurs de mercure	Inodore	0,006

## 8.5 Evaluation du risque chimique

Evaluation qualitative :

- La nature des produits en cause et leurs dangers
- Les quantités de produits concernés
- Le nombre de personnes exposées
- Le caractère habituel ou occasionnel des opérations en cause
- La durée d'exposition au risque
- Etc...

Quelques règles de bon sens !

- Éviter d'empiler les caisses de déchets ou les conteneurs : ordre et propreté !.
- Utiliser des conteneurs adaptés aux produits et spécifiques au type de déchets à éliminer ([http://www.sg.cnrs.fr/cnps/guides/doc/dechets/p02\\_chap01.pdf](http://www.sg.cnrs.fr/cnps/guides/doc/dechets/p02_chap01.pdf))
- Ne jamais dépasser le volume de garde des conteneurs (ex. surpression dans une bouteille fermée due à la pression de vapeur saturante)
- Stocker les déchets dans un endroit sûr et bien ventilé
- Préférer le conditionnement en petit volume pour diminuer les risques et pour une meilleure manutention
- Toujours vérifier si l'ouverture d'un flacon peut se faire à l'air => mélange détonant
- Avoir un espace de travail dégager pour éviter les maladroites et sur-accidents !

# Bonnes Pratiques de laboratoire

Direction de la Technologie

Quelques produits notoirement reconnus comme dangereux, exemple de l'acide perchlorique, les azidures, etc...

D'autres non !

- ⇒ Liste longue des incompatibilités ! Impossibilité de toutes les connaître !
- ⇒ Il est donc important d'aller chercher les informations (FDS, Fiches toxico., sites internet : INRS, etc...

Exemple de données accessible à tous sur internet :

[http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/intranetobject-accesparreference/ED%20697/\\$file/ed697.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/intranetobject-accesparreference/ED%20697/$file/ed697.pdf)

- ⇒ En cas de recherches infructueuses, ne concluez pas que la réaction n'est pas dangereuse ! Toujours appliquer les règles de sécurité élémentaires !

## 9. Stockage

Direction de la Technologie

La connaissance des propriétés dangereuses des produits est importante pour la manipulation mais aussi pour le stockage :

Tenir compte des incompatibilités :

- Acides bases séparées, oxydants/réducteurs aussi etc...  
Exemple : acide acétique (corrosif et inflammable), incompatible avec les oxydants (par exemple acide nitrique)
- Produit réagissant avec l'eau dans des armoires spécifiques loin des points d'eau : ces produits peuvent émettre des gaz inflammables ( $H_2$ ) ou toxiques ( $HCl$ ,  $Cl_2$ ...)  
Exemple : hydrures métalliques,  $Me_3SiCl$
- Produit/matériau du bidon : choisir des récipients incassables et résistants aux produits (valable aussi pour les bouchons et les joints)  
Exemple : MeCN, THF, Acétone, Chloroforme réagissent avec certaines matières plastiques.

## 9. Stockage

Direction de la Technologie

Organiser le rangement des produits :

- Registre et inventaire annuel des produits du laboratoire  
(permet ainsi de connaître les dangers éventuels et d'éviter de recommander)
- Si un produit n'est plus utilisable : exemple un vieux flacon de BuLi avec des précipitations à l'intérieur, ne pas le laisser en stock en attendant qu'il disparaisse tout seul !  
=> l'envoyer en destruction selon la procédure en cours dans votre laboratoire !
- Emplacement de stockage adapté : dégradation possible à la lumière, à la chaleur, à l'humidité. La hotte bien que ventilée, n'est pas un lieu de stockage !
- Bacs de rétention pour contenir toute fuite
- Etagères en matériau résistant aux produits chimiques et au poids !
- Absorbant, EPI à porté de main !
- Bien repérer les extincteurs (et leur utilisation : CO, poudre, etc...); les couvertures anti-feu etc... **avant !**

## 9. Stockage









- Ventilation adaptée (vérification par mesure : une ventilation trop faible peut ne servir à rien !)
- Système électrique conforme aux zones à risque incendie
- Stockage à proscrire :
  - dans les lieux de passage (couloirs, escaliers...)
  - devant les issues de secours
  - dans les endroits difficiles d'accès
  - en hauteur
  - devant les extincteurs, les douches de sécurité
- Stockage des produits très toxiques et CMR sous clé
- Stockage des produits corrosifs dans des armoires prévues à cet effet



# 9. Stockage

Direction de la Technologie

TABLEAU DES INCOMPATIBILITES

				
	+	-	-	+
	-	+	-	O
	-	-	+	+
	+	O	+	+

**-** ne doivent être stockés ensemble

**O** ne doivent être stockés ensemble que si certaines conditions sont appliquées

**+** peuvent être stockés ensemble

## 9. Stockage

Direction de la Technologie

**Attention aux réfrigérateurs ! Des mélanges gazeux accidentels peuvent aussi s'y former.**

**Conseils :**

Ne pas stocker des liquides volatils et inflammables dans des réfrigérateurs non sécurisés. Si c'est le cas, ils doivent être équipés d'un thermostat extérieur, sans lampe d'éclairage à l'intérieur.



## 10. Cas des fluides cryogéniques

Les liquides cryogéniques sont des gaz liquéfiés, conservant à l'état liquide à basse température. Le terme « cryogénique » signifiant « produisant du froid ».

Exemple le plus courant au laboratoire : l'azote liquide

Risques associés :

- Fort taux d'expansion liquide/gaz (de 7 à 800) : augmentation de la pression dans le montage (attention au système clos)
- Choc thermique : peut provoquer des cassures, surtout avec le verre !  
Vérifier le bon état du matériel (étoile, fêlure, etc...).
- Altère aussi les aciers, les plastiques : fragilisation !

## 10. Cas des fluides cryogéniques

Autres risques des fluides cryogéniques :

- Les **brûlures** : (yeux, peau) dues aux très basses  $t^{\circ}$  ( $N_2$  Eb :  $-195^{\circ}C$  ;  $O_2$  Eb :  $-183^{\circ}C$ )  
=> attention lors des transferts ! Port de lunettes et de gants obligatoires !
- l'**asphyxie** : liée au fait que les liquides cryogéniques produisent des gaz plus denses que l'air et peuvent ainsi appauvrir l'espace en oxygène
- l'**intoxication** due à la nature du gaz libéré

# 11. Les déchets

Direction de la Technologie

Comme les réactifs engagés dans la réaction, les déchets qui en découlent peuvent avoir une réactivité et/ou une dangerosité équivalent ou supérieur aux matières engagées !

Transformation au cours d'une réaction, du temps (lumière, température, vieillissement). Ces déchets ont donc une réactivité qu'il faut contrôler, il faut donc en **évaluer les risques !**

Quelques exemples :

- jus de cyanation : s'assurer du  $\text{pH} > 10$  en fin de work-up!

Exemple KCN : apparition de HCN dès  $\text{pH} 10$

- jus d'hydrolyse de réducteur : s'assurer du  $\text{pH}$  pour éviter tout dégagement gazeux ultérieur

- jus de lavages acides et basiques dans un même work-up : éviter les mélanges post-traitement

**Prévoir :** - Étiquetage

- Prévoir une zone de stockage des déchets avant enlèvement
- Signalisation correcte pour éviter les accidents notamment liés aux incompatibilités

## 12. Un peu d'histoire... et de réglementation





Certains risques sont qualifiés de majeurs et se caractérisent par :

- une faible fréquence (l'homme et la société pouvant ainsi être d'autant plus enclins à les ignorer)
- des conséquences d'une extrême gravité

La réglementation visant à prévenir ces risques majeurs a évolué par paliers et toujours à la suite de graves accidents :



# Accident : Grenelle

En France, en 1794, l'explosion d'un stock considérable de poudre à canon à Grenelle fit plus de 1 000 morts. Le ministre de l'industrie de l'époque est démis de ses fonctions.

› Conséquences réglementaires:

Le décret impérial du 15 octobre 1810, « l'ancêtre » des installations classées crée le système d'autorisation pour les «manufactures insalubres, incommodes ou dangereuses».

On y retrouve les mots suivants, qui n'ont rien perdu de leur actualité :

*« s'il est juste que chacun soit libre d'exploiter son industrie, le gouvernement ne peut, [...] tolérer que, pour l'avantage d'un individu, tout un quartier respire un air infect ou qu'un particulier éprouve des dommages dans sa propriété (...). »*

Les préoccupations d'environnement et de prévention des accidents majeurs se renforcent à partir des années 1960, notamment avec la catastrophe de Feyzin (Rhône) en 1966.

# Accident : Flixborough

Direction de la Technologie

**Juillet 1974 : usine chimique de Nypro Ltd., implantée à Flixborough, petite localité rurale située à 260 km au nord de Londres, est presque totalement rasée par une déflagration**

- ⇒ L'explosion a été provoquée par l'inflammation d'un nuage de 40 à 50 tonnes de Cyclohexane
- ⇒ produit très inflammable à grande dilution dans l'air et à température ambiante, en présence d'un point chaud.
- ⇒ Un tuyau venait de céder, libérant le gaz à une température de 155° C et à une pression de 8,8 bar. En trente secondes, un nuage de 200 m de diamètre et de 100 m de haut s'est formé ; poussé par le vent (25 km/h)
- ⇒ le nuage est venu s'enflammer au contact de la tour de reforming de l'unité d'hydrogène située à 100 m du point de fuite.
- ⇒ C'est l'explosion : on l'entend jusqu'à 50 km, elle ravage les 24 hectares de l'usine.
- ⇒ équivalence de 16 (+/- 2) tonnes de T.N.T. Les flammes atteignant 70 à 100 m de hauteur.
- ⇒ Parmi les 72 personnes présentes sur le site, 28 trouvèrent la mort (dont 19 dans la salle de contrôle)
- ⇒ dommages matériels, évalués à plusieurs dizaines de millions de dollars – plus de 180 millions de dollars pour la seule reconstruction de l'usine
- ⇒ Tous les bâtiments, dans un rayon de 600 m, furent détruits, et plus de 2450 maisons furent endommagées dans les environs.

<http://www.patricklagadec.net/fr/pdf/flixborough.pdf>

# Accident : Feyzin

Direction de la Technologie

Le 4 janvier 1966 à l'aube, du propane se répand sur une autoroute et une départementale où une voiture enflamme le nuage. Une sphère de stockage de propane de 1200 m<sup>3</sup> explose. 18 personnes trouvent la mort dans l'explosion et 89 sont blessées.

› Conséquences réglementaires:

En 1969, le contrôle du risque des établissements industriels, jusque-là confié à l'inspection du travail est transféré aux DRIRE (Directions Régionales de l'Industrie de la Recherche et de l'Environnement).

Et surtout, conséquence majeure pour le droit de l'environnement, en 1976, la loi sur les installations classées pour la protection de l'environnement est publiée. Elle met en place de nouvelles procédures tant pour l'autorisation préalable que pour le contrôle par l'administration des activités polluantes ou dangereuses.

Les installations soumises à cette réglementation sont définies par une nomenclature publiée au Journal Officiel, qui considère les substances ou les activités.

Aujourd'hui en France, 500 000 entreprises sont soumises à simple déclaration auprès de la Préfecture et 60000 font l'objet d'un arrêté préfectoral d'autorisation d'exploiter.

## Accident de SEVESO

- SEVESO : Ville située en Italie à 20km au nord de Milan
- Société ICMESA, filiale du groupe GIVAUDAN
- 10 juillet 1976 : Explosion d'un réacteur produisant le TCP (2,4,5-trichlorophénol), utilisé pour la fabrication d'herbicides et antiseptiques
- Accident industriel le plus connu
- 24 juin 1982 : Le conseil européen adopte la directive dite « SEVESO »

## Description du procédé

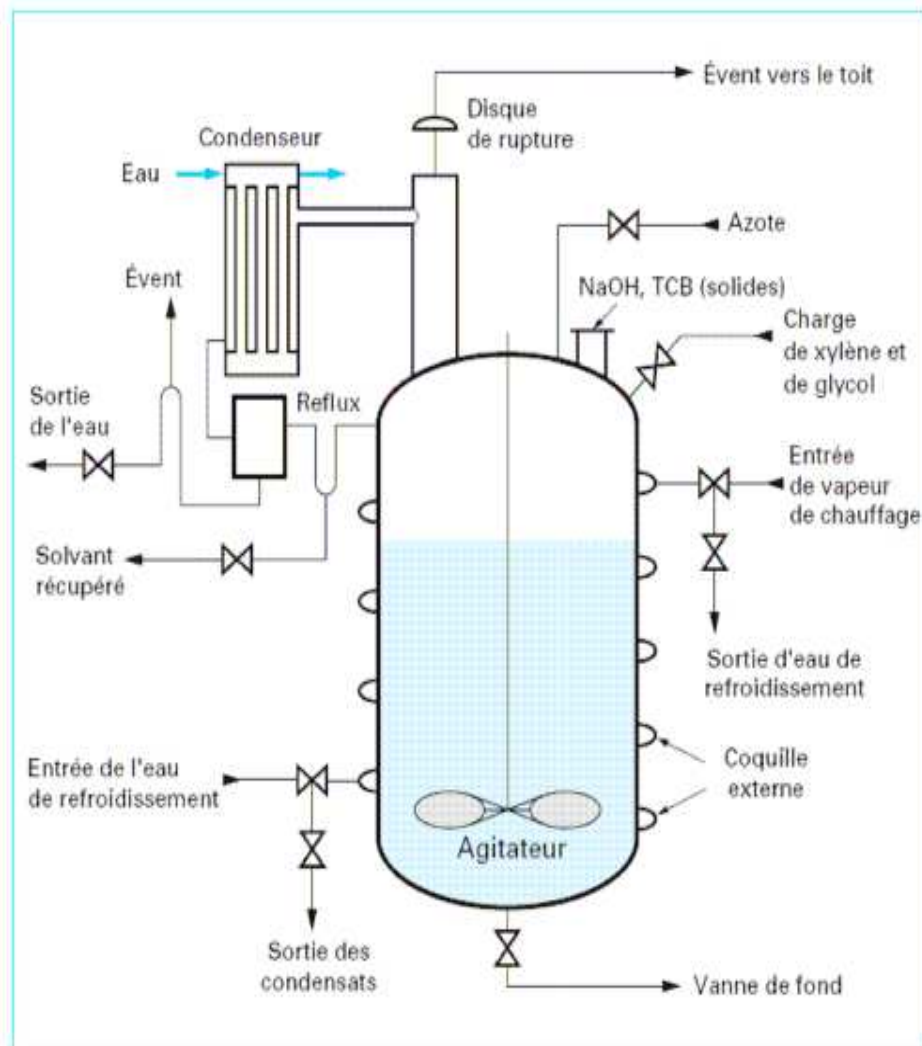
Direction de la Technologie

➤ Réacteur : 10m<sup>3</sup>

⇒ Procédé Batch

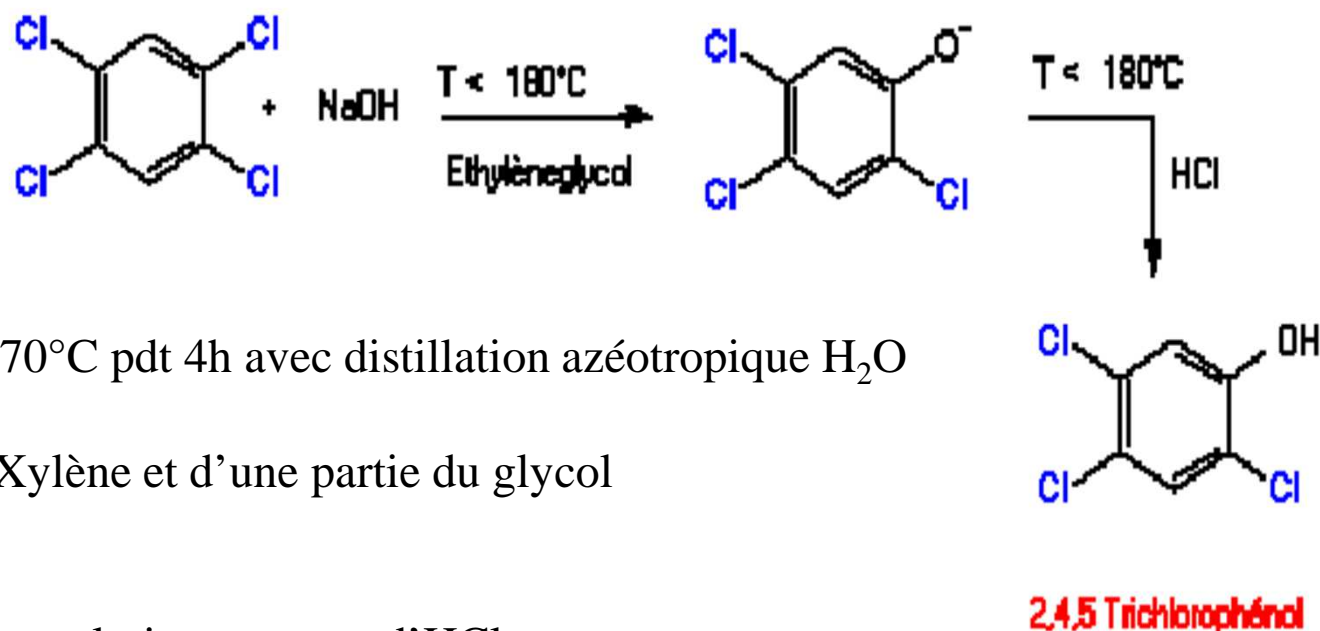
➤ Chargement à T.A. : Soude solide (1050kg), 1,2,4,5 TCB (2000kg), Ethylène glycol (3300kg), Xylène (600kg)

⇒ Excès de 0,7 éq de soude par rapport au 1,2,4,5 TCB



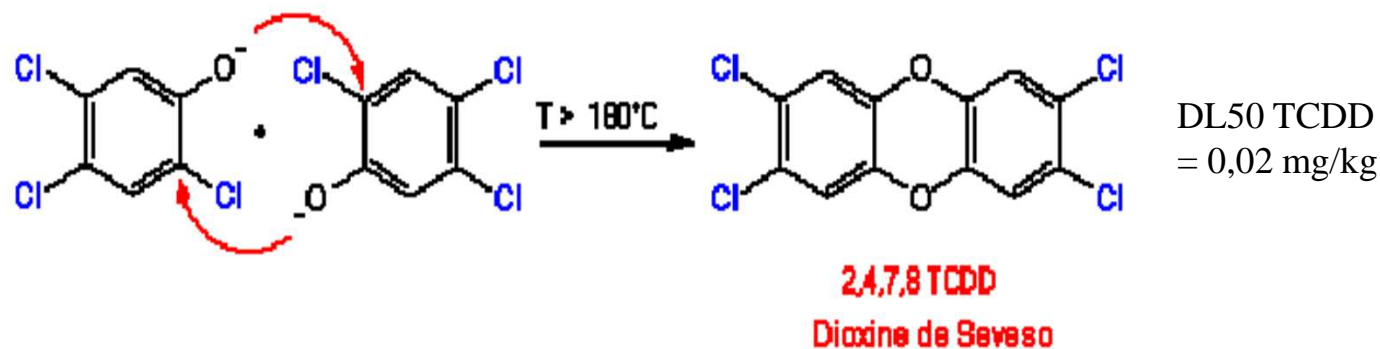
Procédé de Seveso. Schéma du réacteur (d'après Gustin, 2002 ; Marshall, 1987)

## Réaction



- Chauffage 170°C pdt 4h avec distillation azéotrope H<sub>2</sub>O
- Distillation Xylène et d'une partie du glycol  
⇒ Recyclage
- Hydrolyse par solution aqueuse d'HCl

- Vendredi 9 juillet 1976 : Le cycle de production est initié à 16h (10h de retard par rapport aux conditions habituelles)
- Samedi matin 5h : Chauffage du réacteur arrêté et 15min plus tard agitation stoppée
- 6h du matin : les opérateurs quittent le site avec l'hydrolyse reportée au lundi matin
- 12h30 : Emballement de la réaction (augmentation température et pression), éclatement du disque de rupture du réacteur  
 ⇒ Dispersion du MR sous forme d'aérosol rougeâtre (TCDD 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxine) pdt 1h





## Pourquoi l'accident?

- Réaction de décomposition en condition quasi adiabatique
- Non vérification de la stabilité thermique du MR
- Disque de rupture sous dimensionné et non collecte des rejets
  
- 34 opérations ont été arrêtées pendant le WE avant l'hydrolyse depuis le début de l'exploitation
- 4 opérations seulement arrêtés sans refroidir le réacteur
  - ⇒ Probabilité d'occurrence de l'accident très élevée

## Conséquences réglementaires:

Direction de la Technologie

Les états membres de l'union européenne décident d'harmoniser les règles relatives aux installations engendrant de tels risques. Ainsi naît la directive SEVESO, adoptée le 24 juin 1982, qui sera transcrite dans chaque pays européen pour être rendue applicable.

On y trouve les grands principes de l'étude de dangers :

- des POI (Plan d'Opération Interne)
- PPI (Plan Particulier d'Intervention)
- de la maîtrise de l'urbanisation
- de l'information du public.

La directive SEVESO est modifiée à diverses reprises et son champ progressivement étendu. C'est aujourd'hui la directive du 9 décembre 1996 dite SEVESO 2 qui s'applique, elle élargit considérablement la participation du public dans différentes procédures, impose la prise en compte de l'effet «domino» et exige la mise en place d'un système de management de la sécurité.

# La catastrophe de Bhopal

Direction de la Technologie



Tôt dans la nuit du 3 décembre 1984, la fuite accidentelle de MIC (isocyanate de méthyle), composé hautement toxique d'un réservoir de stockage, à l'usine de l'Union Carbide à Bhopal en Inde, a causé la mort d'environ 3800 personnes et des blessures et séquelles permanentes de plus de 200 000 personnes, avec des effets qui ont perduré dans les années qui ont suivi.

L'usine de Bhopal était située dans une zone dense de population car l'usine avait attiré énormément de populations.

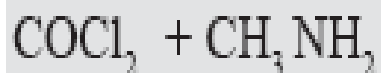
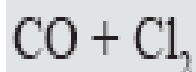
Fuite d'un réservoir contenant du méthyle isocyanate (MIC). Le MIC est un composé chimique très réactif utilisé dans la production de pesticide.

De l'eau est entrée dans le réservoir contenant 40m<sup>3</sup> de MIC

L'eau et le MIC réagissent violemment, produisant une forte quantité de chaleur.

Le résultat a été l'explosion d'une vanne du réacteur sous la pression croissante, il a été estimé que 20 à 30 tonnes de Mic ont été vaporisés dans l'atmosphère dans l'heure suivant la fuite.

Le procédé :



La réaction implique deux réactifs : méthyle isocyanate (MIC) et de l'alpha naphthol.

Le process commence avec le mélange de monoxyde de carbone et de chlore pour former le phosgène. Le phosgène réagit alors avec la monométhylamine pour former le MIC. Celui-ci réagit alors avec le naphthol pour produire le produit final (carbaryl).

## Pourquoi l'accident?

### Direction de la Technologie

En 1982, dix déficiences sérieuses dans les systèmes de sécurité de l'usine sont remarquées. En 1984, deux ne sont toujours pas corrigées.

Lors du lavage d'un tuyau, la valve est inexplicablement restée ouverte, en 3 heures, 1000 litres d'eau vont être déversés dans le réservoir. Cette cause fera ensuite l'objet de nombreuses contestations.

Quelques indices..

- Economie réalisée à la construction de l'usine sur les systèmes de sécurité (de 3 à 6 millions de dollars)

- à partir de 1982, licenciement du personnel qualifié pour cause budgétaire. Non affectation des tâches à des responsables désignés.

- absence d'un système de retour d'expérience. Accidents précurseurs : incendie en 1978 et cinq fuites de gaz entre 1981 et 1983.

- Facteur aggravant : pas de voie d'accès rapide aux installations et impossibilité d'évacuer rapidement la population

**⇒ La sécurité est une question de moyen et d'organisation !**



# Epilogue

Direction de la Technologie

Plus de 25 ans après, fut organisé le procès des responsables, que l'on pourrait résumer de la manière suivante:

-la Cour conclut à des défauts de maintenance, connus de la direction mais ignorés pour des raisons commerciales.

-[Union Carbide](#), propriétaire de l'usine est condamné à 9 000 euros d'amende.

-[Warren Anderson](#), PDG d'Union Carbide à l'époque n'a pas été condamné , puisqu'il est « en fuite »... à Long Island, dans l'État de New York, aux Etats-Unis.

- Sept anciens cadres supérieurs du groupe sont condamnés à une peine de deux ans de prison et 1800 euros d'amende dont ils peuvent faire appel.



# Accident : AZF

Direction de la Technologie

Le 21 septembre 2001, une explosion se produit au sein d'un bâtiment de stockage de nitrates d'ammonium de l'usine AZF, située au sud de Toulouse. L'explosion provoque la mort de 30 personnes et fait 2 500 blessés.

› Conséquences réglementaires:

La loi du 30 juillet 2003 relative à la prévention des risques technologiques et naturels institue des plans de prévention des risques (PPRT) qui permettront de limiter, voire d'interdire les constructions, et de prescrire des travaux de prévention autour des établissements à haut risque.

Les propriétaires désireux de quitter une zone dangereuse pourront imposer aux collectivités le rachat de leur habitation.

La remise en état du site après fermeture d'une installation classée se trouve renforcée.



## **.... LES ACCIDENTS MAJEURS SONT RARES !**

**Si les incidents mineurs d'exploitation sont courants :**

- Petites fuites, canalisations corrodées,etc...**
- Début d'incendie**
- Etc...**

**.... Sur 20000 incidents technologiques répertoriés depuis le début de l'ère industrielle en France, une quinzaine a causé plus de 10 décès.**

**NEANMOINS, IL EN DECOULE UN CADRE REGLEMENTAIRE SOLIDE!**

- 1841 : interdiction aux enfants de moins de 8 ans de travailler.
- 1848 : les enfants de 8 à 12 ans ne peuvent travailler que 8 heures et les enfants de 12 à 16 ans, 12 heures.
- 1884 : repos hebdomadaire.
- 1892 : création de l'Inspection du travail.
- 1898 : le principe de la responsabilité civile systématique de l'employeur pour les accidents survenus dans son entreprise est établi.
- 1906 : création du ministère chargé du travail. Les premiers jalons d'une politique de protection de la santé et de la sécurité des travailleurs sont posés.
- 1910 : naissance du code du travail.
- 1913 : un décret impose des normes fondamentales d'hygiène, de sécurité et de prévention des incendies dans les locaux de travail.
- 1939 : une loi introduit le principe de la sécurité intégrée à la conception des machines, limitée à certains équipements de travail (bois, métaux, cuir, caoutchouc)
- 1945 : création de la Sécurité sociale, de la Médecine du travail, des délégués du personnel.
- 1946 : création des CRAM (Caisse Régionale d'Assurance Maladie).
- 1947: création des CHSCT (Comités d'Hygiène, de Sécurité et des Conditions de Travail).

## **En conclusion, maîtriser le risque chimique nécessite :**

- ➔ de savoir identifier les dangers**
- ➔ de savoir évaluer l'exposition**
- ➔ de se donner les moyens de mettre en place l'organisation et les moyens de prévention adaptés**