

Ce sujet comporte 12 pages numérotées de 1 à 12. Assurez-vous que cet exemplaire est complet. S'il est incomplet, demandez un exemplaire au chef de salle. L'usage de la calculatrice est autorisé.

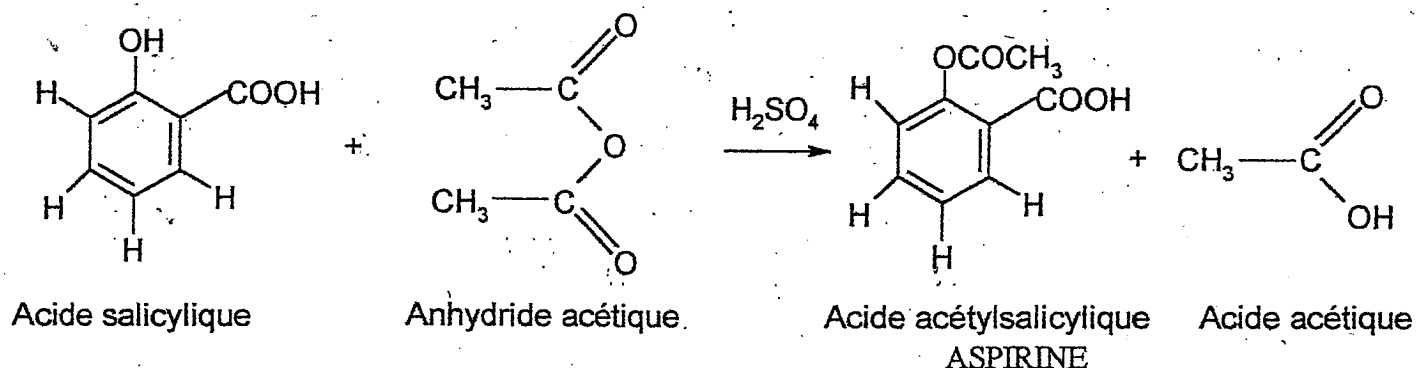
DOSSIER TECHNIQUE (pages 1 à 6)

LA SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE L'ASPIRINE

L'aspirine a été fabriquée industriellement et commercialisée pour la première fois en 1899 par la firme allemande BAYER®. C'est encore aujourd'hui l'un des produits pharmaceutiques les plus vendus au monde grâce à ses propriétés antipyrétique, analgésique et anti-inflammatoire. La consommation mondiale en est environ de 40 000 tonnes par an.

Nous allons étudier la synthèse industrielle de l'aspirine à partir de l'acide salicylique. L'aspirine s'obtient par réaction entre l'acide salicylique et l'anhydride acétique (réaction d'acétylation).

Equation de la réaction d'acétylation :



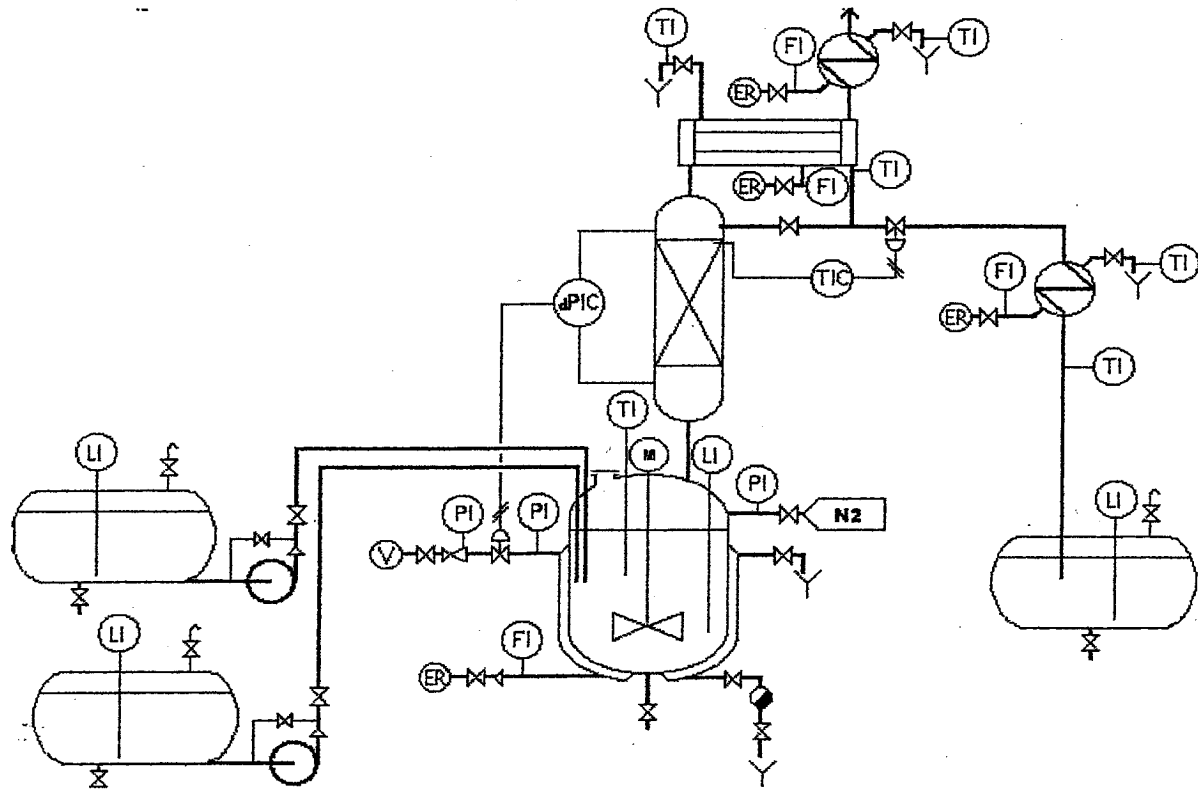
Procédé :

On traite l'acide salicylique par l'anhydride acétique à reflux durant 20 heures. La réaction sera considérée comme totale.

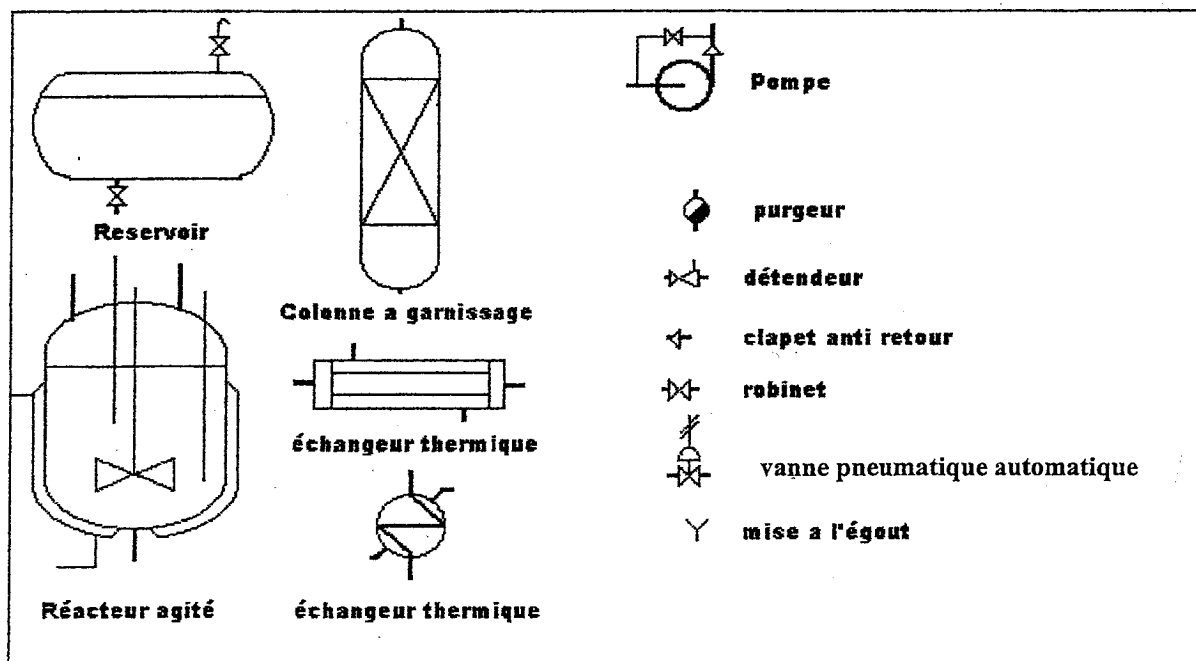
On refroidit ensuite le milieu réactionnel pour cristalliser l'aspirine. On filtre la suspension pour récupérer l'aspirine.

On procède au lavage de l'aspirine à l'eau distillée pour éliminer les traces d'acide. L'aspirine est essorée avant d'être mise à sécher dans des séchoirs à air chaud.

SCHEMA DETAILLE SIMPLIFIE DE LA REACTION D'ACETYLATION



Schémathèque



C.A.P. : INDUSTRIES CHIMIQUES

ÉPREUVE : EP1

DURÉE : 3h00

COEF. : 4

PRODUITS CHIMIQUES

MASSES MOLAIRES ATOMIQUES

C : 12 g/mole

H : 1 g/mole

O : 16 g/mole

PRODUITS TECHNIQUES

- Anhydride acétique
pureté (en masse) : 99%

- Acide salicylique
pureté (en masse) : 99%

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES PRODUITS

	Masse volumique kg.m ⁻³	Température de fusion °C	Température d'ébullition °C
Acide salicylique	1443	159	
Anhydride acétique	1082		139,6
Toluène	866		110,8
Acide acétique	1049		118,1
Aspirine		135,5	
Eau			
Acier			

FICHE TOXICOLOGIQUE DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE (extraits)

Anhydride acétique

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS



Numéro C.A.S.

N° 108-24-7

Numéro C.E.E.

N° 607-008-00-9



C - Corrosif

ANHYDRIDE ACÉTIQUE

R 10 - Inflammable.

R 34 - Provoque des brûlures.

S 26 - En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

CARACTÉRISTIQUES

Utilisation [1, 2]

Les deux principales applications de l'anhydride acétique sont :

- Agent d'acétylation, pour la fabrication :
 - d'esters acétiques, en particulier les acétates de cellulose;
 - de produits pharmaceutiques (aspirine...);
 - de produits agrochimiques.
- Agent de déshydratation.

Propriétés physiques [1, 2, 3]

L'anhydride acétique se présente sous la forme d'un liquide incolore, très mobile, lacrymogène et d'odeur piquante.

Il est soluble dans l'eau froide (120 g/l à 5 °C) et miscible à l'éthanol, à l'acide acétique, à l'acétate d'éthyle, au trichlorométhane, à l'acétone...

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 102,09

Point de fusion : - 73 °C

Point d'ébullition : 139,5 °C sous pression atmosphérique

Densité (D₄²⁰) : 1,08112

Densité de vapeur (air = 1) : 3,52

Tensions de vapeur :

1 730 Pa à 40 °C

5 200 Pa à 60 °C

13 330 Pa à 80 °C

28 660 Pa à 100 °C

Points d'éclair :

49,4 °C en coupelle fermée

64,5 °C en coupelle ouverte

Température d'auto-inflammation : 392 °C

Limites d'explosivité en volume % dans l'air :

- limite inférieure : 2,7

- limite supérieure : 10,1

C.A.P. : INDUSTRIES CHIMIQUES

ÉPREUVE : EP1

DURÉE : 3h00

COEF. : 4

Propriétés chimiques [1, 3, 4, 5]

L'anhydride acétique s'hydrolyse au contact de l'eau en donnant l'acide acétique; cette réaction, lente à froid, est assez violente à chaud; de plus, elle devient explosive en présence de certains catalyseurs (acides, par exemple).

L'anhydride acétique réagit violemment avec les oxydants puissants (surtout l'acide chromique), avec les alcools ou les amines.

Il corrode le fer, l'acier et certains métaux.

Sa décomposition thermique peut donner naissance à des produits dangereux, tels que l'acide acétique et le monoxyde de carbone.

Certaines catégories de plastiques, de caoutchoucs et de revêtements peuvent être attaqués par l'anhydride acétique.

Réceptacles de stockage

Le stockage de l'anhydride acétique peut s'effectuer dans des fûts en acier revêtus intérieurement de résine formophénolique.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Méthode titrimétrique [6].
- Méthodes spectrophotométriques [6, 7, 8].
- Méthodes chromatographiques :
 - chromatographie en couches minces [9, 10].
 - chromatographie en phase gazeuse [11, 12].

RISQUES**Risques d'incendie** [1, 3, 5]

L'anhydride acétique est un liquide inflammable (point d'éclair en coupelle fermée : 49,4 °C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres chimiques et les mousses type « alcool ». L'eau n'est pas conseillée, toutefois elle pourra être utilisée en grande quantité pour les feux importants.

En raison de la toxicité des fumées émises lors de la combustion de l'anhydride acétique, les personnes chargées de la lutte contre l'incendie seront équipées d'appareils de protection respiratoire autonomes et isolants.

Pathologie - Toxicologie**Toxicité expérimentale** [4, 13, 14]

La DL 50 par voie orale chez le rat est de 1 780 mg/kg.

L'inhalation de vapeur saturante durant 5 minutes suffit à tuer l'ensemble des animaux exposés. Une concentration de 2 000 ppm (8 000 mg/m³) inhalés pendant 4 heures entraîne la mort de tous les rats exposés; 1 000 ppm (4 000 mg/m³) inhalés pendant 4 heures ne provoquent, par contre, aucune mortalité après 14 jours de surveillance.

Sur la peau du lapin, une application unique n'entraîne qu'un érythème modéré; chez le cobaye l'irritation est plus importante.

L'anhydride acétique est surtout un irritant majeur pour l'œil du lapin où il peut provoquer une conjonctivite intense ainsi qu'une opacité cornéenne.

Toxicité chez l'homme [4, 14, 15, 16]

Les effets connus chez l'homme sont surtout liés à une exposition aiguë, c'est à chaque fois l'effet irritant qui domine. L'inhalation, même à des concentrations faibles, de l'ordre de 5 ppm, peut provoquer une atteinte du tractus respiratoire (rhinorrhée, toux, dyspnée, douleur thoracique et bronchopathie spastique), de l'œil (larmoiement, conjonctivite, parfois photophobie).

Lors de projection sur la peau, on peut observer des brûlures parfois du second degré; sur l'œil, il existe d'abord une importante douleur suivie, quelques heures après, par des lésions conjonctivales et cornéennes; la régression de tels signes est habituelle après un traitement de plusieurs jours.

Aucun effet chronique n'a été décrit.

Valeur limite d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour l'anhydride acétique la valeur limite d'exposition (VLE) indicative qui peut être admise dans l'air des locaux de travail. Cette valeur correspond à une concentration de 5 ppm, soit 20 mg/m³.

RÈGLEMENTATION**Hygiène et sécurité du travail****1° Aération et assainissement des locaux**

- Articles R. 232-5 à R. 232-14 du Code du travail.

- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au J.O.).

- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 27 octobre 1987) relatifs aux contrôles des installations.

2° Prévention des incendies

- Articles R. 233-14 à R. 233-41 du Code du travail.

- Décret du 14 novembre 1962 (J.O. du 5 décembre 1962). Section V, articles 43 et 44 (installations électriques).

- Décret du 17 juillet 1978 et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives.

3° Cuves et réservoirs

- Article R. 233-43 du Code du travail et circulaire du ministère du Travail du 11 avril 1952 (non parue au J.O.).

4° Maladies de caractère professionnel

- Article L. 461-6 du Code de la Sécurité sociale et décret du 3 août 1963 (J.O. du 23 août 1963) : déclaration médicale de ces affections.

5° Étiquetage

a) de l'anhydride acétique pur :

• arrêté du 30 octobre 1983 modifié (J.O. du 21 janvier 1984) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au J.O.). Cet arrêté prévoit une étiquette comportant notamment :

- le symbole *Corrosif*,
- l'énumération des risques particuliers et des conseils de prudence ;

b) des préparations destinées à être utilisées comme solvants et contenant de l'anhydride acétique :

• arrêté du 30 octobre 1983 modifié (J.O. du 21 janvier 1984) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au J.O.);

c) des préparations destinées à être utilisées sous forme de peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles et produits connexes et renfermant de l'anhydride acétique :

C.A.P. : INDUSTRIES CHIMIQUES

ÉPREUVE : EP1

DURÉE : 3h00

COEF. : 4

- arrêté du 12 octobre 1983 modifié (J.O. du 21 janvier 1984) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au J.O.).

Protection du voisinage

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochures n° 1001 :

- n° 53, dépôts d'anhydride acétique ;
- n° 261, installations de mélange, de traitement ou d'emploi d'anhydride acétique ;
- Arrêté du 31 mars 1980 portant réglementation des installations électriques des établissements susceptibles de présenter des risques d'explosion.

Transport

Pour le transport de ce produit, se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport intérieur

- Règlement pour le transport par chemins de fer, par voies de terre et par voies de navigation intérieure des matières dangereuses. Arrêté du 15 avril 1945 modifié :

- Classe : B
- Code danger : 83
- Groupe : 81226a
- Code matière : 1715
- Étiquettes : n° 8 et 3

- Règlement pour le transport et la manutention dans les ports maritimes des matières dangereuses. Arrêté du 27 juin 1951 modifié ;

- Transport par air des matières dangereuses. Arrêté du 14 janvier 1983 ;
- Règlement pour le transport par mer des marchandises dangereuses. Il s'inspire très largement du Code OMCI.

2° Transport international par voie ferrée

- Prescriptions de la Convention de Berne (RID).

3° Transport international par route

- Prescriptions des annexes A et B de l'ADR (ONU).

RECOMMANDATIONS**I. Au point de vue technique****Stockage**

• Stocker le produit dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur, à l'écart des matières inflammables et des oxydants.

• Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel le liquide ne puisse se répandre au-dehors.

• Prévenir toute accumulation d'électricité statique.

• Le matériel électrique, y compris l'éclairage, sera conforme à la réglementation en vigueur [17].

• Il sera interdit de fumer.

• Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

• Prévoir, à proximité, des équipements de protection, notamment des appareils de protection respiratoire isolants autonomes pour les cas d'intervention d'urgence.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où est manipulé l'anhydride acétique. En outre :

• Instruire le personnel des risques présentés par l'anhydride acétique, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'urgence feront l'objet d'exercices d'entraînement.

• Utiliser l'anhydride acétique en circuit fermé chaque fois que cela est possible. Sinon, prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission.

• Mettre à la disposition du personnel des appareils de protection respiratoire pour les travaux exceptionnels de courte durée et les interventions d'urgence.

• Procéder périodiquement à des contrôles d'atmosphère à la hauteur des voies respiratoires du personnel.

• Éviter le contact du produit avec la peau et les projections oculaires. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection (tablier), des bottes, des gants et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

• Prévoir l'installation de douches et de fontaines oculaires.

• Maintenir les locaux et postes de travail en parfait état de propreté.

• Ne pas boire et manger. Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : passage à la douche et changement de vêtements après le travail.

• Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'anhydride acétique sans prendre les précautions d'usage [18].

• Éviter les rejets atmosphériques et surtout aqueux (cf. propriétés chimiques) pollués par l'anhydride acétique.

• En cas de fuite ou de déversement accidentel peu important, récupérer le produit puis laver à grande eau la surface ayant été souillée ; conserver les déchets contenant de l'anhydride acétique dans des récipients prévus à cet effet.

• Éliminer les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé). Les déchets d'anhydride acétique peuvent être détruits par incinération éventuellement après dissolution dans un solvant inflammable.

II. Au point de vue médical [5]

• A l'embauchage, on pratiquera un examen médical complet afin de rechercher une atteinte oculaire, cutanée ou respiratoire chronique.

• Par la suite, cet examen sera répété au moins une fois par an. Il n'existe pas d'analyse complémentaire particulière à effectuer ; toutefois, en cas d'exposition prolongée, une étude de la fonction respiratoire pourrait être pratiquée périodiquement.

• En cas de projection cutanée, laver abondamment à l'eau. Si des signes persistent ou apparaissent, on consultera un médecin.

• En cas de projection oculaire, laver à l'eau pendant au moins 10 minutes.