

sept 2004

**BACCALAUREAT PROFESSIONNEL
INDUSTRIES DE PROCEDES
Session 2004**

**EPREUVE : E1 – A1 : ETUDE
D'UN PROCEDE INDUSTRIEL**

Durée : 3 heures

Coefficient : 3

DOSSIER TRAVAIL

**TOUT LES DOCUMENTS A RENDRE SERONT AGRAFES
AVEC LA PAGE 1/13**

Documents à rendre :

- sur feuilles blanches ; répondre aux questions : 2.1 – 2.2 – 2.3 – 2.4
3.1 – 3.2 , à rendre a agrafées
5.2
- annexes 2 Page 5 / 13 *à rendre agrafée*
- annexes 3 6 / 13 *à rendre agrafée*
- annexes 4 7 / 13 *à rendre agrafée*
- annexes 5 8 / 13 *à rendre agrafée*

1 BILAN MATIÈRE SUR LE PROCÉDÉ 16 POINTS

Compléter le schéma de principe du procédé de fabrication (*annexe 3*) en indiquant :

- Le nom des différents opérations unitaires.
- Les réactifs entrants et les produits sortants du procédé.
- Les liaisons à l'aide de flèches, entre les différents opérations unitaires.

2 BILAN MATIÈRE SUR LE PROCÉDÉ 18 POINTS

- 2.1 Calculer le débit massique d'acide sulfurique pur pour obtenir 1000 kg /h d'acide sulfanilique technique.
- 2.2 Compléter le tableau de bilan matière (*annexe 4*) (justifier, par un calcul, chaque valeur obtenue).
- 2.3 Calculer le taux de recyclage.
- 2.4 Calculer la masse l'oléum à 4% d'anhydride sulfurique qui doit être ajoutée à la glace pour obtenir 1000 kg de H₂SO₄ à 94% en masse.

3 BILAN THERMIQUE 10 POINTS

- 3.1 Dans l'échangeur E1, 300 kg/h d'hétéroazéotrope entre à l'état gazeux à 220°C et ressort liquide à 30°C. Calculer la quantité de chaleur globale éliminée par les étapes successives de refroidissement, condensation puis refroidissement.
- 3.2 Calculer la température de sortie de l'eau de refroidissement de l'échangeur E1 si l'on a un débit de 4000 kg/h d'eau à 20°C.

4 CONTRÔLE REGULATION 9 POINTS

Représenter les boucles de régulation permettant de :

- 4.1 Maintenir la température du réacteur R1 à 220°C. (*annexe 5*)
- 4.2 Tenir compte de l'encrassement de l'échangeur E1, pour avoir une température de sortie du mélange azéotropique à la température de 30°C. (*annexe 5*).
- 4.3 Maintenir le rapport d'acide sulfurique et d'aniline chargé à 0,8. (*annexe 2 : schéma de procédé*)

5 SECURITE ENVIRONNEMENT 7 POINTS

- 5.1 Parmi les pictogrammes proposés en *annexe 5*, indiquer celui ou ceux qui doivent être apposés sur les fûts d'aniline pure (identifier ou les identifier par leur numéro et le ou les nommer).
- 5.2 Le système de ventilation dans l'atelier de production assurant une concentration atmosphérique inférieure à 5 ppm : justifier cette valeur à partir de l'étude de la fiche INRS fournie (*annexe 6*).

DONNÉES

1. Taux de recyclage (T_r)

$$T_r = \frac{\text{quantité de réactif recyclé} \times 100}{\text{quantité de réactif introduit}}$$

2. Définition de la ppm en masse (partie par million)

Une ppm, en masse, d'une espèce chimique représente une masse d'un gramme de cette espèce chimique dans une tonne de mélange.

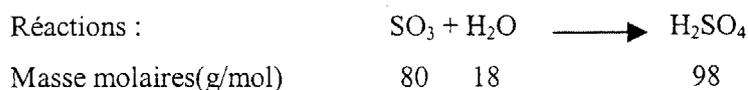
3. Solubilité de l'aniline dans l'eau

S = 3,6 g pour 100 g d'eau à 30°C

4. Définition d'un oléum

Mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) et d'anhydride sulfurique (SO_3).

Oléum 4% : 4% de SO_3 et 96% H_2SO_4 pur.

5. Caractéristiques de l'hétéroazéotrope eau -aniline

Composition massique : 19,7% d'aniline, 79,2% d'eau et 1,1% d'impuretés.

Température d'ébullition : 98,6°C à pression atmosphérique.

Chaleur massique de l'hétéroazéotrope liquide dans la plage de température utilisée : 3,75 kJ/kg/K

Chaleur massique de l'hétéroazéotrope gazeux dans la plage de température utilisée : 1,72 kJ/kg/K

Chaleur latente de vaporisation de l'hétéroazéotrope : 1020 kJ/kg

6. Caractéristiques de l'eau

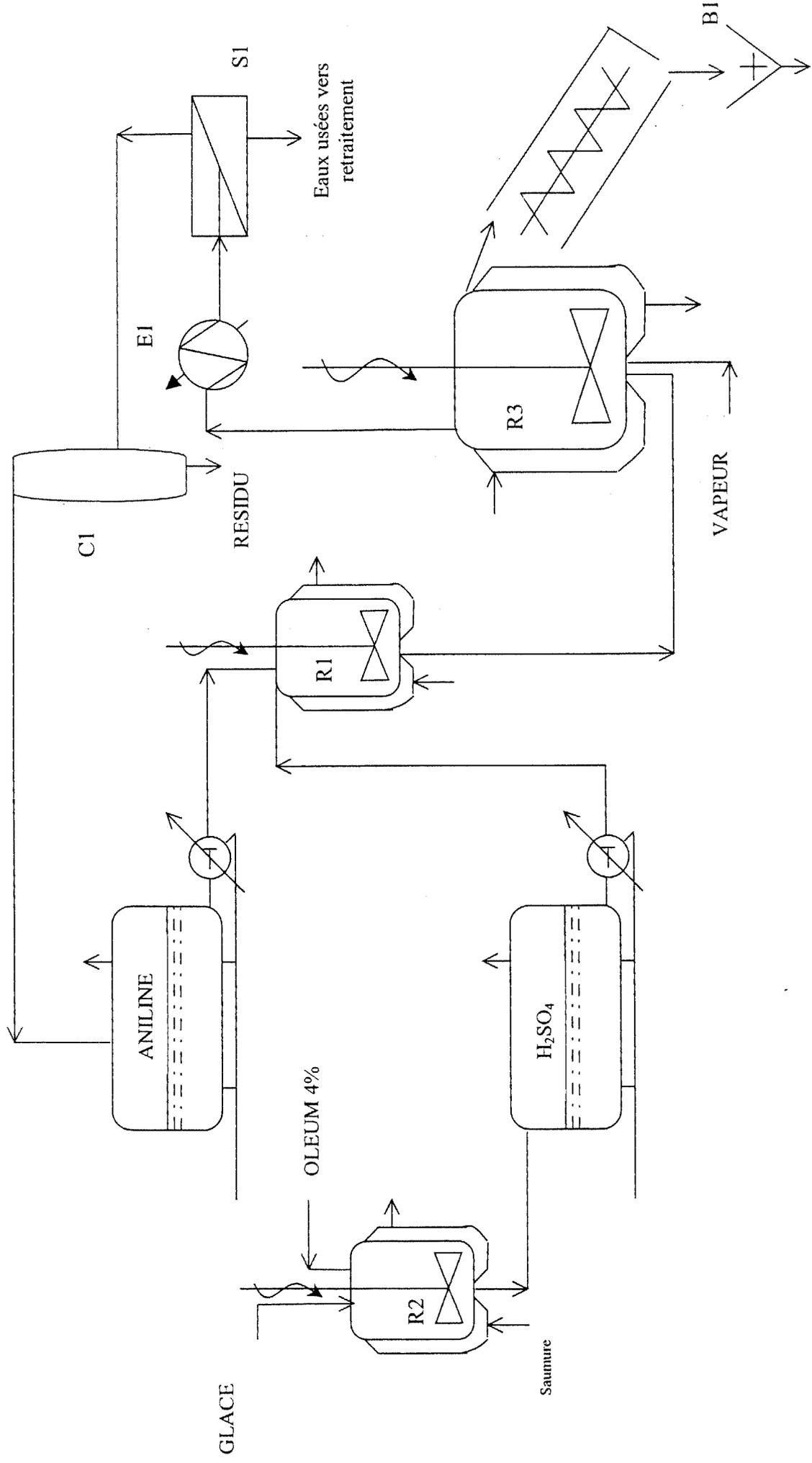
Chaleur massique de l'eau dans la plage de température utilisée : 4.18 kJ/kg/K

7. Caractéristiques de l'acide sulfanilique

Insoluble dans l'eau en milieu acide.

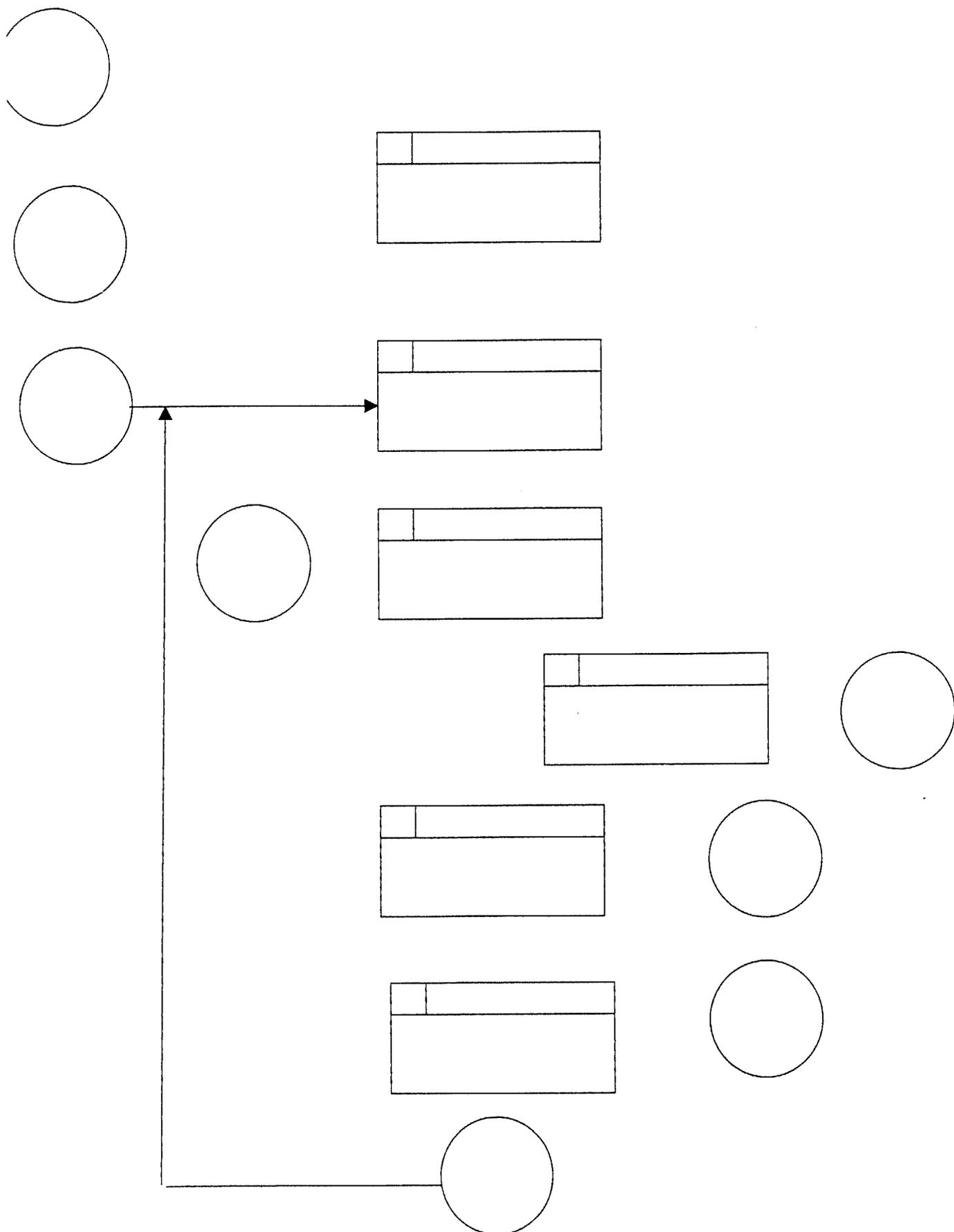
**SCHEMA DE PROCÉDÉ SIMPLIFIÉ DE
PRÉPARATION DE L'ACIDE SULFANILIQUE
TECHNIQUE**

ANNEXE 2

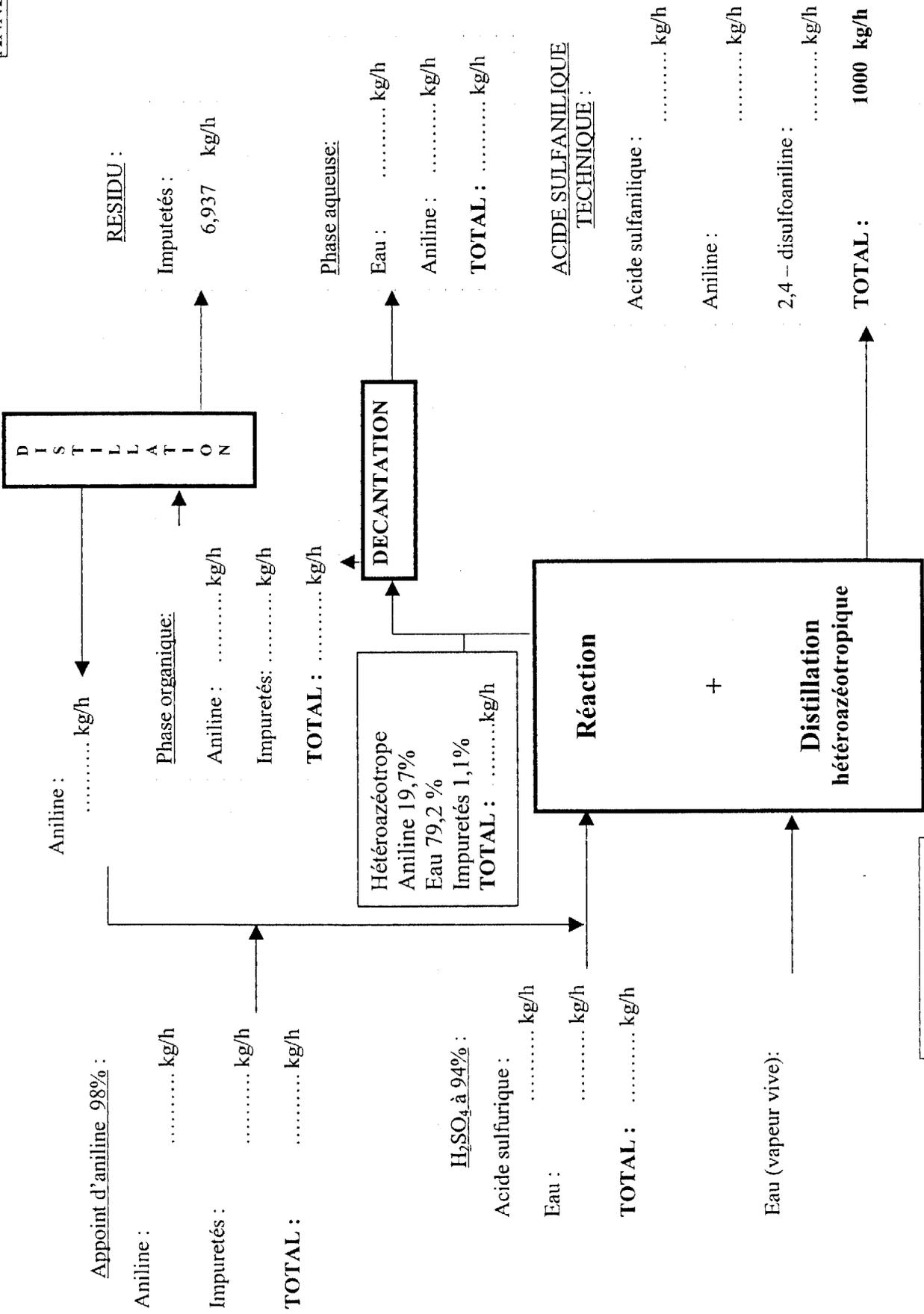


04.09.IP.STA

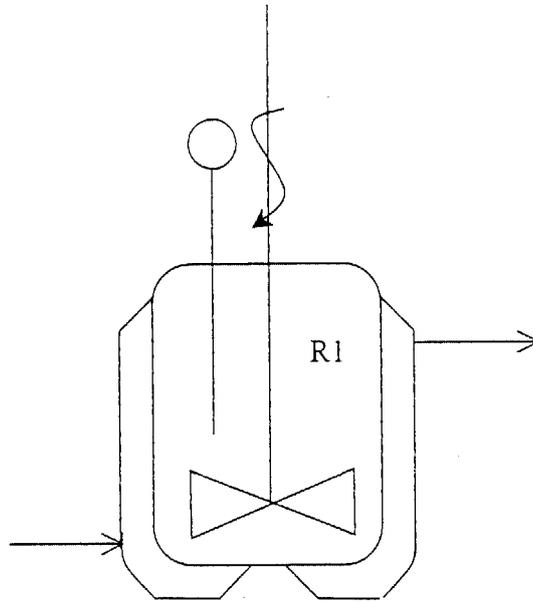
SCHÉMA DE PRINCIPE



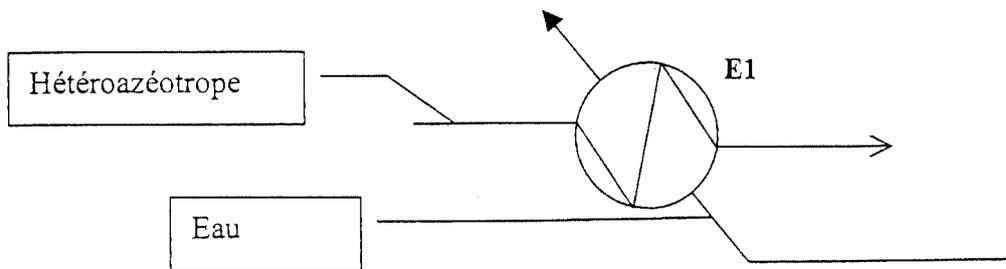
BILAN MATIÈRE



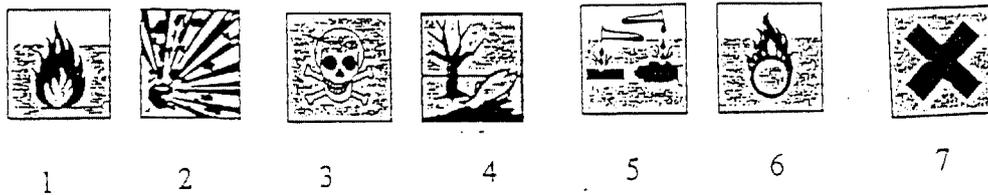
Réponse à la question 6.1 :



Réponse à la question 6.2 :

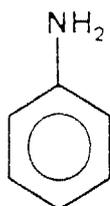


Pictogramme :



Aniline

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



Numéro CAS

N° 62-53-3

Numéro CEE

N° 612-008-00-7

Synonymes

Benzèneamine
Phénylamine

CARACTERISTIQUES

Utilisation [1 à 3]

L'aniline est une matière première utilisée en synthèse organique pour la fabrication industrielle de nombreux produits :

- isocyanates, intermédiaires de synthèse des polyuréthanes (industrie des polymères),
- antioxydants et accélérateurs de vulcanisation (industrie du caoutchouc),
- matières colorantes,
- produits phytosanitaires, pharmaceutiques ou de chimie fine (hydroquinone).

Propriétés physiques [1 à 8]

L'aniline est un liquide huileux, incolore quand il est fraîchement distillé mais ayant tendance à brunir sous l'action de la lumière et de l'air, et doué d'une odeur caractéristique (seuil olfactif : 0,5 ppm). Elle est légèrement soluble dans l'eau (3,5 % en volume à 25 °C; 6,4 % à 90 °C) et est miscible dans la plupart des solvants organiques.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 93,13

Point de fusion : -6,2 °C

Point d'ébullition : 184,2 °C à pression atmosphérique

Densité (D₄²⁰) : 1,022

Densité de vapeur (air = 1) : 3,22

Tensions de vapeur :

- 0,04 kPa à 20 °C
- 0,32 kPa à 50 °C
- 3,89 kPa à 90 °C

Points d'éclair :

- 70 °C en coupelle fermée
- 75,6 °C en coupelle ouverte

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

- limite inférieure : 1,3
- limite supérieure : 20-25

Température d'auto-inflammation : 540 °C

Indice d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1) : environ 200

Propriétés chimiques [1 à 8]

Dans les conditions normales de température et de pression, l'aniline est un produit stable.

C'est une base faible qui donne, avec les acides minéraux, des sels généralement très solubles dans l'eau; les chlorure, phosphate et sulfate sont des intermédiaires importants dans l'industrie des colorants.

L'oxydation de l'aniline est possible par un grand nombre de composés : peroxyde d'hydrogène, acides persulfuriques, acide chromique, chlorate de sodium... Les produits formés varient selon les oxydants utilisés et les conditions de réaction; plusieurs d'entre eux sont des colorants industriels importants. Avec les oxydants puissants, la réaction peut être violente.

L'aniline s'enflamme spontanément en présence d'acide nitrique fumant ainsi qu'avec les peroxydes de sodium et de potassium. Sa réaction avec l'acide perchlorique puis le formaldéhyde produit un composé résineux qui brûle avec une violence presque explosive.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux réagissent avec le groupement amine pour donner des anilides métalliques avec dégagement d'hydrogène.

La combustion de l'aniline dégage des fumées toxiques (oxydes d'azote et oxyde de carbone).

L'aniline n'est généralement pas considérée comme corrosive, mais elle attaque lentement les métaux non ferreux et certains matériaux organiques.

Réceptifs de stockage

L'aniline est généralement stockée dans des récipients en acier.

Le verre est utilisable pour de petites quantités; dans ce cas, les récipients seront protégés par une enveloppe métallique plus résistante, convenablement ajustée.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Appareils à réponse instantanée : appareil Draeger équipé des tubes aniline 0,5/a ou 5/a; appareil Gastec équipé du tube aniline 181.

- Méthode colorimétrique par diazotation et copulation avec l'acide 2-naphtol-3,6-disulfonique [9]

- Chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide à haute performance après prélèvement sur support poreux (gel de silice, Tenax...) et désorption alcoolique [10 à 13].

RISQUES

Risques d'incendie [1, 4, 5, 7, 8]

L'aniline est un produit modérément inflammable (point d'éclair en coupelle ouverte : 75,6 °C). Ses vapeurs peuvent former avec l'air des mélanges explosifs, dans les limites de 1,3 à 20-25 % en volume.

Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres et les mousses spéciales anti-alcool. L'eau peut être également utilisée en pulvérisation ou sous forme de brouillard et pour le refroidissement des récipients exposés au feu.

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

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

Aiguë [14 à 20]

Chez le rat, la DL 50 par voie orale est comprise entre 250 et 440 mg/kg, selon les auteurs et les conditions d'expérimentation; la DL 50 par voie cutanée est de 1400 mg/kg; la CL 50 par inhalation pour une exposition de 4 heures est voisine de 250 ppm. La sensibilité de la souris et celle du chien semblent assez proches de celle du rat. Le chat est nettement plus sensible (notamment par voie cutanée où la DL 50 est de 255 mg/kg), le lapin et le cobaye beaucoup moins (DL 50 par voie orale

supérieure à 1000 mg/kg pour le premier, supérieure à 1750 mg/kg pour le second).

Pour toutes ces espèces, les manifestations observées résultent de la toxicité hématologique de l'aniline se traduisant par une méthémoglobinémie et une hémolyse. La dose sans effet chez le rat est de 20 mg/kg.

Localement, chez le lapin, l'application cutanée de 500 mg d'aniline sous pansement occlusif produit une irritation modérée; l'instillation dans l'œil de 100 mg de produit provoque une irritation sévère.

Chronique [16 à 20]

L'administration à des rats de 1 % d'aniline dans leur nourriture pendant 8 semaines amène une réduction nette de la prise de poids (-25 % à la fin de l'expérimentation). Ce ralentissement de la croissance pondérale est observé également chez les animaux recevant 0,3 % d'aniline dans leur nourriture pendant 103 semaines; il s'accompagne alors de lésions inflammatoires chroniques de la vésicule biliaire, de métaplasie graisseuse, de fibrose et d'hyperplasie de la rate et de polyposé rénale et utérine. En revanche, ces effets ne sont pas retrouvés chez la souris après administration de doses identiques.

L'exposition de souris, rats, cobayes et chiens à une concentration atmosphérique de 5 ppm d'aniline, 6 heures/jour, 5 jours/semaine pendant 20 à 26 semaines, ne provoque que des effets relativement mineurs avec, en particulier, une légère augmentation de la méthémoglobinémie chez le rat.

Mutagenèse [20, 21]

L'aniline n'est pas mutagène pour *Salmonella typhimurium* ni pour *Escherichia coli* dans les conditions classiques du test d'Ames. Elle n'induit pas de mutation ni de recombinaison génétique chez *Saccharomyces cerevisiae*. Elle n'induit pas non plus de mutation létale récessive chez *Drosophila melanogaster*. In vitro, sur culture de cellules de mammifères, elle ne provoque ni transformation cellulaire ni coupure de brins d'ADN ni synthèse non programmée d'ADN; les résultats sont contradictoires en ce qui concerne les échanges de chromatides sœurs et les aberrations chromosomiques.

In vivo chez la souris, l'aniline ne provoque pas la formation de micronoyaux dans les cellules de la moëlle osseuse, mais elle y favorise les échanges de chromatides sœurs. In vivo chez le rat, elle induit des coupures de brins d'ADN dans le foie et les reins.

Les urines de rats traités par l'aniline (300 mg/kg par voie orale) sont mutagènes pour *S. typhimurium* en présence d'un activateur métabolique.

Cancérogénèse [20, 21]

Dans deux expérimentations effectuées respectivement chez la souris et chez le rat, les animaux ont reçu pendant deux ans une alimentation dans laquelle était incorporée de l'aniline. L'étude sur souris, réalisée avec une nourriture contenant 6000 ou 12000 mg/kg de produit, n'a pas révélé d'effet cancérogène. L'étude sur rat, réalisée avec une nourriture contenant 3000 ou 6000 mg/kg de produit, a mis en évidence chez les mâles une augmentation significative et dose-dépendante de l'incidence des fibrosarcomes, sarcomes et hémangiosarcomes de la rate et de la cavité péritonéale; chez les femelles, il existait une incidence accrue des sarcomes de la rate.

D'autres études utilisant l'administration orale chez le rat (jusqu'à 1200 mg/l d'aniline dans l'eau de boisson pendant 80 semaines) ou l'injection sous-cutanée chez la souris ou le hamster (8 fois 5 mg de produit ou 13 fois 4 mg) ont donné des résultats négatifs. Des études effectuées sur les principaux métabolites de l'aniline (*p*- ou *o*-aminophénol, phénylhydroxylamine, nitrosobenzène) se sont également révélées négatives.

A la date d'édition de cette fiche, on considère qu'il n'existe que des indices limités de cancérogénicité de l'aniline pour l'animal de laboratoire.

Effets sur la reproduction

Aucune donnée n'est disponible sur l'action du produit dans ce domaine.

Toxicocinétique - Métabolisme - Mécanisme d'action toxique [16, 19, 20, 22, 23]

L'aniline est un composé liposoluble qui est facilement absorbé à travers la peau, par inhalation ou par ingestion. La voie percutanée est la voie d'entrée principale, que le produit soit sous forme liquide comme à l'état de vapeur. Cette absorption est favorisée par un temps chaud ou humide ou par la présence de solvants; elle est d'autant plus importante que le produit pénètre bien les vêtements, les chaussures et les gants de cuir.

Dans l'organisme, l'aniline subit d'abord une N-hydroxylation qui donne naissance à de la phénylhydroxylamine dont une partie se transforme en nitrosobenzène (réaction réversible). Ces deux métabolites ont été mis en évidence dans le sang d'animaux traités, mais pas dans leurs urines. Par ailleurs, des réactions de détoxication aboutissent à la formation de *p*- et *o*-aminophénol qui sont excrétés dans les urines sous forme de dérivés sulfo- ou glucuro-conjugués. Le pourcentage relatif de ces isomères et de leurs dérivés conjugués varie selon l'espèce animale considérée. D'autres métabolites ont été identifiés dans les urines : dérivé glucuro-conjugué de l'aniline, acétanilide, *p*-acétylamino-phénol, acides phénylmercapturiques (*o*- et *p*-aminophényl-, *p*-acétylamino-phényl-).

La phénylhydroxylamine et le nitrosobenzène jouent un rôle majeur dans le mécanisme d'action toxique de l'aniline. Habituellement, la méthémoglobine formée dans l'organisme par oxydation du fer ferreux (Fe^{2+}) de l'hémoglobine en fer ferrique (Fe^{3+}) et incapable de fixer l'oxygène – et donc de le transporter – est rapidement réduite par un système enzymatique : la méthémoglobine-réductase; la méthémoglobine physiologique est normalement inférieure à 2 % de l'hémoglobine totale. L'intoxication par l'aniline provoque une méthémoglobinémie importante qui résulte du débordement des capacités de réduction du système enzymatique par la présence de la phénylhydroxylamine et du nitrosobenzène

Toxicité sur l'homme

Aiguë [3, 6, 15 à 20, 22 à 27]

Les effets de l'intoxication aiguë par l'aniline résultent de la formation accrue et rapide de méthémoglobine, à l'origine d'une anoxie. La cyanose « bleu-ardoisée », signe majeur et le plus précoce, prédominant à la face et aux extrémités, apparaît lorsque 10 à 15 % d'hémoglobine ont été oxydés (soit environ 1,5 g de méthémoglobine pour 100 ml de sang). Lorsque le rapport méthémoglobine/hémoglobine dépasse 30 % (soit environ 5 g de méthémoglobine pour 100 ml de sang), la cyanose devient plus intense et s'accompagne de signes fonctionnels : dyspnée, tachycardie, vomissements, céphalées, angoisse, agitation précédant des troubles de conscience (sommolence voire coma). A ce stade, la méthémoglobinémie est souvent associée à une hémolyse responsable d'une anémie et d'une hémoglobinurie, et pouvant se compliquer d'une insuffisance circulatoire aiguë et d'une insuffisance rénale aiguë par néphropathie tubulo-interstitielle. Un ictère hépatique résulte parfois de l'anémie hémolytique et des évolutions mortelles ont été signalées lorsque le rapport méthémoglobine/hémoglobine atteint 60 à 65 %, ou en raison des complications de l'intoxication.

Des manifestations discrètes peuvent se rencontrer pour des expositions de quelques heures à des concentrations atmosphériques comprises entre 7 et 26 ppm d'aniline et des signes d'intoxication plus sévères sont observés après 1 heure d'exposition à des concentrations comprises entre 105 et 160 ppm. La plupart des accidents aigus chez l'homme provient toutefois de la pénétration du produit à travers la peau (directement ou à travers les vêtements) ou de l'ingestion accidentelle, même de faibles doses. L'absorption d'éthanol est un facteur aggravant de l'intoxication, notamment du risque hémolytique.

Localement on a signalé des irritations oculaires avec risque d'atteinte cornéenne en absence de traitement.

Chronique [3, 6, 15 à 18]

Des intoxications chroniques peuvent survenir à la suite d'expositions répétées à de faibles concentrations de produit. Elles se manifestent par l'apparition de céphalées, vertiges, asthénie et d'une cyanose discrète qui régresse rapidement après la fin de l'exposition. Des anémies hémolytiques généralement modérées ont été signalées, avec un processus de régénération marqué par la présence de nombreux réticulocytes circulants.

Il faut signaler aussi le risque de survenue de dermatoses eczématiformes, mais la réalité d'un mécanisme allergique n'a jamais été démontrée.

Cancérogénèse [20 à 22]

Le risque élevé de cancer vésical observé dans la première moitié du XX^e siècle chez les travailleurs de l'industrie des colorants à base d'aniline peut, en fait, être attribué à l'exposition à des produits autres que l'aniline reconnus aujourd'hui comme cancérogènes pour l'homme : benzidine et 2-naphtylamine. En effet, des études épidémiologiques portant sur des travailleurs exposés à l'aniline mais pas à ces cancérogènes reconnus n'ont pas montré d'augmentation significative de la fréquence des décès dus à des cancers :

- 1 cancer de la vessie observé dans une cohorte de 1233 travailleurs fabriquant ou utilisant de l'aniline contre 0,83 attendu d'après les résultats de mortalité de la population générale [28];
- aucun cancer de la vessie observé chez 342 travailleurs employés à la fabrication de colorants synthétiques selon 3 procédés dont 2 faisaient appel à de l'aniline comme matière première [29].

Valeur limite d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour l'aniline la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicative qui peut être admise dans l'air des locaux de travail. Cette valeur est de 2 ppm, soit 10 mg/m³.

REGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1^o Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 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 22 octobre 1987) relatifs aux contrôles des installations.

2^o Prévention des incendies

- Articles R.233-14 à R. 233-41 du Code du travail.
- Décret du 14 novembre 1988 (J.O. du 24 novembre 1988) Section V, articles 43 et 44 (installations électriques) et arrêtés d'application.
- Décret du 17 juillet 1978 et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives.

3^o Douches

- Arrêté du 23 juillet 1947 modifié (J.O. du 30 juillet 1947) pris en application de l'article R. 232-2-4 du Code du travail (fabrication de l'aniline et préparation, au moyen de cette amine aromatique, de produits chimiques, colorants et produits pharmaceutiques).

4^o Valeur limite d'exposition

- Circulaire du ministère du Travail du 1^{er} décembre 1983 (non parue au J.O.).

5^o Maladies professionnelles

- Article L. 461-4 du Code de la Sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail; tableau n° 15.

6^o 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.

7^o Surveillance médicale spéciale

- Arrêté du 11 juillet 1977 (J.O. du 24 juillet 1977) et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au J.O.); travaux comportant la préparation, l'emploi, la manipulation ou l'exposition à l'aniline.

8^o Etiquetage

a) de l'aniline pure :

- arrêté du 10 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 *Toxique*,
 - l'énumération des risques particuliers et des conseils de prudence,

b) des préparations contenant de l'aniline :

• arrêté du 21 février 1990 (J.O. du 24 mars 1990) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au J.O.). Des limites de concentration sont fixées à l'annexe I de l'arrêté du 10 octobre 1983 modifié.

9° Travaux interdits

– Articles R. 234-10 et R. 234-21 du Code du travail, concernant certains travaux interdits aux femmes et aux jeunes travailleurs âgés de moins de dix-huit ans (travaux exposant à l'action de l'aniline).

Protection de l'environnement

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

– n° 57, fabrication, emploi ou stockage de l'aniline, de ses homologues ou de ses dérivés;

– n° 253 B, dépôts d'aniline;

– n° 261, installations de mélange, de traitement ou d'emploi d'aniline;

– arrêté du 31 mars 1980 portant réglementation des installations électriques des établissements susceptibles de présenter des risques d'explosion.

Protection de la population

Décret du 29 décembre 1988 relatif aux substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5167 du Code de la Santé publique) (J.O. du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (J.O. du 13 octobre 1990) :

- détention dans des conditions déterminées;
- étiquetage (cf. 8°);
- cession réglementée.

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport national (route, chemin de fer)

– RTMD (arrêté du 15 avril 1945 modifié).

- Classe : 6.1
- Groupe : 61 211 b
- Étiquette : n° 6.1
- Code danger : 60
- Code matière : 1547

2° Transport international (route, chemin de fer)

– ADR et RID.

3° Transport par air

– IATA

4° Transport dans les ports maritimes et par mer

- RPM (arrêté du 27 juin 1951 modifié)
- IMDG (OMCI).

RECOMMANDATIONS

L'aniline est un produit dangereux, mais on ne connaît pas de substitut qui puisse le remplacer dans ses principaux usages. Des mesures de prévention sévères s'imposent lors de son stockage et de sa manipulation.

I. Au point de vue technique [1, 3 à 7]

Stockage

• Stocker l'aniline dans des locaux munis d'un système de ventilation, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur (rayons solaires, flammes, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants. Le sol de ces locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de bris, le liquide ne puisse se répandre au dehors.

• Le matériel électrique, éclairage compris, sera conforme à la réglementation en vigueur [30].

• Il sera interdit de fumer.

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

• Prévoir à proximité immédiate des locaux des appareils de protection respiratoire isolants autonomes pour des interventions d'urgence.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulée l'aniline. En outre :

• Instruire le personnel appelé à manipuler de l'aniline des risques présentés par le produit, 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.

• N'entreposer dans les ateliers que les quantités nécessaires au travail d'une journée.

• Éviter l'inhalation de vapeurs. Dans ce but, effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission, ainsi que des appareils de protection respiratoire pour des travaux exceptionnels de courte durée ou les interventions d'urgence.

• Procéder à des contrôles fréquents et réguliers de l'atmosphère.

• Éviter toute contamination cutanée. Même s'il n'y a pas de risque de contact avec le liquide, mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, bottes, gants (par exemple en caoutchouc butyle; le caoutchouc naturel est perméable à l'aniline), lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.

• Prévoir des douches de sécurité et des fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est manipulé de façon constante.

• Observer une hygiène corporelle très stricte : interdiction de boire et de manger sur les lieux de travail, séparation complète des vêtements de ville et de travail.

• Ne jamais procéder au nettoyage, à la réparation ou à l'entretien de cuves et réservoirs ayant contenu de l'aniline sans prendre les précautions d'usage [31].

• Ne pas rejeter à l'égout les eaux polluées par l'aniline.

• En cas de souillures sur le sol, récupérer immédiatement le produit en l'épongeant avec un matériau inerte. Laver à grande eau la surface ayant été souillée.

• Conserver les déchets imprégnés d'aniline dans des récipients métalliques, clos et étanches, spécialement conçus à cet effet. L'aniline peut être détruite dans un incinérateur à post-combustion muni d'un épurateur de fumées. Dans tous les cas, traiter les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

II. Au point de vue médical

• A l'embauchage, rechercher des facteurs susceptibles d'accroître la sensibilité individuelle au risque toxique de l'aniline : atteintes cutanées chroniques ou en évolution, éthyisme chronique avéré, déficit connu en G6PD (glucose-6-phosphodéshydrogénase), affections hématologiques en évolution.

• Lors des examens périodiques, vérifier l'intégrité du revêtement cutané et rechercher des signes pouvant être en relation avec les effets toxiques de l'aniline. Le dosage du *p*-aminophénol dans les urines

prélevées en fin de poste de travail peut constituer un bon indice biologique d'exposition, bien que ce paramètre soit non spécifique

- Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipoison.

- En cas de contamination cutanée ou vestimentaire, retirer les vêtements souillés (et ne les réutiliser qu'après qu'ils aient été décontaminés). Laver immédiatement à grande eau pendant 10 à 15 minutes. Lorsque la zone contaminée est étendue et/ou s'il apparaît des lésions cutanées ou une cyanose de la face, des extrémités ou de la muqueuse buccale, il est nécessaire de consulter un médecin ou de faire transférer en milieu hospitalier.

- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau ou au sérum physiologique, pendant 10 à 15 minutes. Dans tous les cas, il faut consulter ensuite un ophtalmologiste.

- En cas d'inhalation massive de vapeurs ou d'aérosols, retirer le sujet de la zone polluée et le faire transférer en milieu hospitalier par une ambulance médicalisée. En attendant les secours, déshabiller la victime et commencer une décontamination cutanée et oculaire soigneuse. Pratiquer, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Une surveillance médicale et des examens complémentaires sont souvent nécessaires.

Bibliographie

1. Aniline - Notice technique et fiche de données de sécurité. Paris, Compagnie française BASF, 1985, 1988.
2. KIRK-OTHMER - Encyclopedia of chemical technology, 3^e éd., vol. 2. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 309-321.
3. Encyclopedia of occupational health and safety, 3^e éd., vol. 1. Genève, BIT, 1983, pp. 153-155.
4. Aniline - Data sheet I 409. Chicago, National Safety Council, 1988, 5 p.
5. Aniline - Information sheet on hazardous materials H 80. *Fire prevention*, 1979, 130, pp. 47-48.

6. Aniline - Health and safety precautions. Guidance note EH4. Londres, Health and Safety Executive, 1977, 2 p.
7. Aniline - Chemical safety data sheet SD 17. Washington, Manufacturing Chemists' Association, 1963, 13 p.
8. WEISS G. - Hazardous chemicals data book, 2^e éd. Park Ridge, Noyes Data Corp., 1986, p. 123.
9. CLIPSON J.L., THOMAS L.C. - A field test for aniline vapour in air. *Analyst*, 1963, 88, p. 971.
10. NIOSH manual of analytical methods, 3^e éd., vol. 1. Cincinnati, DHHS, 1985, méthode 2002 (Amines, aromatic).
11. BLOME H., HENNIG M. - Dosage des amines aliphatiques et aromatiques dans l'atmosphère des lieux de travail. *Cahiers de notes documentaires*, 1986, 122, ND 1572.
12. OTSON R., LEACH J.M., CHUNG L.T.K. - Sampling of airborne aromatic amines. *Anal. Chem.*, 1987, 59, pp. 58-62.
13. YOUNG P.R., MC NAIR H.M. - High-pressure liquid chromatography of aromatic amines. *J. Chromatogr.*, 1976, 119, pp. 569-579.
14. Registry of toxic effects of chemical substances, supplément 1983-84 à l'édition 1981-1982, vol. 1. Cincinnati, DHHS (NIOSH), p. 303.
15. SAX N.I. - Dangerous properties of industrial materials, 6^e éd. New York, Van Nostrand Rheinhold Company, 1984, pp. 280-281.
16. Valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail. Paris, Ministère du travail - INRS, édition ED 669, 1985, pp. 62-64.
17. Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 5^e éd. Cincinnati, ACGIH, 1986, p. 30.
18. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe - Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, 9^e éd. Weinheim, Verlag Chemie, 1983, 5 p.
19. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. - Patty's industrial hygiene and toxicology, 3^e éd., vol. IIA. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 2413-2489.
20. IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Lyon, Centre international de recherche sur le cancer, 1982, vol. 27, pp. 39-61.
21. Ibid - 1987, supplément 7, pp. 99-100.
22. BELEGAUD J. - Dérivés oxygénés et halogénés des hydrocarbures. Dérivés aminés et nitrés. Nitriles organiques. Dérivés soufrés. Paris, Encyclopédie médico-chirurgicale, Intoxications, fascicule 16048 C 10, 12-1984, 16 p.
23. CONSO F., GARNIER R. - Dérivés aminés et nitrés des hydrocarbures aromatiques. In : BISMUTH C., BAUD F.J., CONSO F., FREJAVILLE J.P., GARNIER R. - Toxicologie clinique, 4^e éd. Paris, Flammarion Médecine-Sciences, 1987, pp. 682-686.
24. BISMUTH C. - Atteintes hématologiques. In : BISMUTH C., BAUD F.J., CONSO F., FREJAVILLE J.P., GARNIER R. - Toxicologie clinique, 4^e éd. Paris, Flammarion Médecine-Sciences, 1987, pp. 47-51.
25. VARET B., PHILBERT M. - Hémopathies toxiques en milieu professionnel. Paris, Encyclopédie médico-chirurgicale, Intoxications, fascicule 16530 A 10, 5-1983.
26. GUYOTJEANNIN C. - L'intoxication professionnelle par l'aniline. *Techniques de sécurité et médecine du travail*, 1967, 4, pp. 5, 7-10.
27. LATARJET J., ROCHE L. - Intoxication aiguë par l'aniline. *Bulletin de médecine légale et de toxicologie médicale*, 1969, 6, pp. 297-300.
28. CASE R.A.M., PEARSON J.T. - Tumours of the urinary bladder in workmen engaged in the manufacture and use of certain dyestuff intermediates in the British chemical industry. *Brit. J. Ind. Med.*, 1954, 11, pp. 75-104 et 213-216.
29. OTT M.G., LANGNER R.R. - A mortality survey of men engaged in the manufacture of organic dyes. *J. Occup. Med.*, 1983, 25, pp. 763-768.
30. Matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosibles - Règlementation. Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1228.
31. Cuves et réservoirs - Recommandations CNAM R 119 et R 275 INRS.