

C.A.P. Agents de la Qualité de l'Eau

Épreuve EP 2a

Conduite, Contrôle et Maintenance

Partie Génie des Procédés sujet 1 :
Déminéralisation par résines

Dossier Ressources

Plan du dossier:

Sécurité	Page 2
L'échanges d'ions	Page 2 à 3
Cycle déminéralisation régénération	Page 4 à 6
Suivie de la déminéralisation	Page 7 à 8
ANNEXE 1 : Fiche toxicologique de l'acide chlorhydrique	Page 9 à 12
ANNEXE 2 : Fiche toxicologique de l'hydroxyde de sodium	Page 13 à 16

Matériel Autorisé :

Calculatrice
Papier millimétré

sujet 1

Mutualisation Académique : **GROUPEMENT NORD**

CAP	Spécialité : Agents de la Qualité de l'Eau	Durée :	Session
	Code Spécialité : 5034301	5 heures	2004
Épreuve : EP 2a Conduite, Contrôle et Maintenance		Coefficient :	Folio
..... N° Sujet :		6	1 / 16

L'objectif de cette manipulation est d'étudier les différentes étapes de la déminéralisation de l'eau à partir de résines échangeuses d'ions.

I. SECURITE

Les produits utilisés pour la régénération des résines sont, l'hydroxyde de sodium (ou soude) et l'acide chlorhydrique qui sont hautement corrosifs et peuvent provoquer de graves brûlures. Avant d'utiliser ces produits, il est indispensable de consulter les fiches toxicologiques correspondantes. La manipulation de ces produits nécessite le port de l'équipement de sécurité au complet, à savoir :

VETEMENT DE PROTECTION, GANTS, LUNETTES, CHAUSSURES DE SECURITE.

Ces deux produits réagissent vivement avec l'eau, ils peuvent être source de projections.

Il faut par conséquent les diluer ou les dissoudre dans une quantité d'eau importante. En cas de contact de l'un de ces produits ou voir même des résines avec la peau, il est **IMPERATIF** de se rincer abondamment avec de l'eau.

Les annexes fournies sont les suivantes :

- Annexe 1 : Fiche toxicologique de l'acide Chlorhydrique.
- Annexe 2 : Fiche toxicologique de l'hydroxyde de sodium.

II. L'ECHANGE D'IONS

• Définitions :

L'échange d'ions est un procédé chimique qui implique l'échange réversible d'espèces ionisées (cations ou anions) entre une phase solide (résine) et une phase liquide (eau).

Une résine échangeuse d'ion est un solide poreux et insoluble dans l'eau. L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés industriels qui sont :

- La substitution
- La séparation
- L'élimination

sujet 1

CAP

Spécialité : Agents de la Qualité de l'Eau
Épreuve : EP2a Code Spécialité : 5034301 ..

Session :
2004

Folio
2 / 16

1. LA SUBSTITUTION

Un ion noble présent dans une solution est récupéré et remplacé par un ion sans valeur (exemple de la récupération des ions argent : Ag^+).

De même un ion nocif (par exemple le cyanure CN^-) peut être enlevé d'une solution et remplacé, substitué par un ion inoffensif.

2. LA SEPARATION

Une solution contenant différents ions (par exemple : Na^+ , K^+ ...) passe au travers d'une résine et les ions sont retenus, séparés de la solution en fonction de leur degré d'affinité avec la résine.

3. L'ELIMINATION

L'utilisation de la combinaison de résines cationique (sous forme H^+) et anionique (sous forme OH^-) permet d'éliminer tous les ions présents dans une solution.

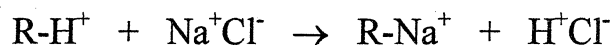
Ces ions sont alors remplacés par un des ions H^+ et OH^- donnant des molécules d'eau. la solution est alors **DEMINERALISEE**.

4. LES REACTIONS D'ECHANGES D'IONS

➤ *Échange cationique : la résine est fortement acide*

Pour simplifier, nous utiliserons la lettre R pour désigner la résine

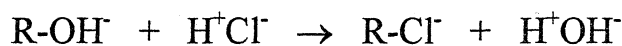
Le remplacement d'un cation métallique par un ion hydrogène provoque la production d'un acide libre.



Cette réaction est utilisée comme première étape de la déminéralisation de l'eau ou d'autres solutions.

➤ *Échange anionique : la résine est fortement basique*

Cet échange a lieu après un échange cationique pour compléter le processus de déminéralisation



sujet 1

CAP

Spécialité : Agents de la Qualité de l'Eau
Épreuve : EP2a Code Spécialité : 5034301..

Session :

2004

Folio

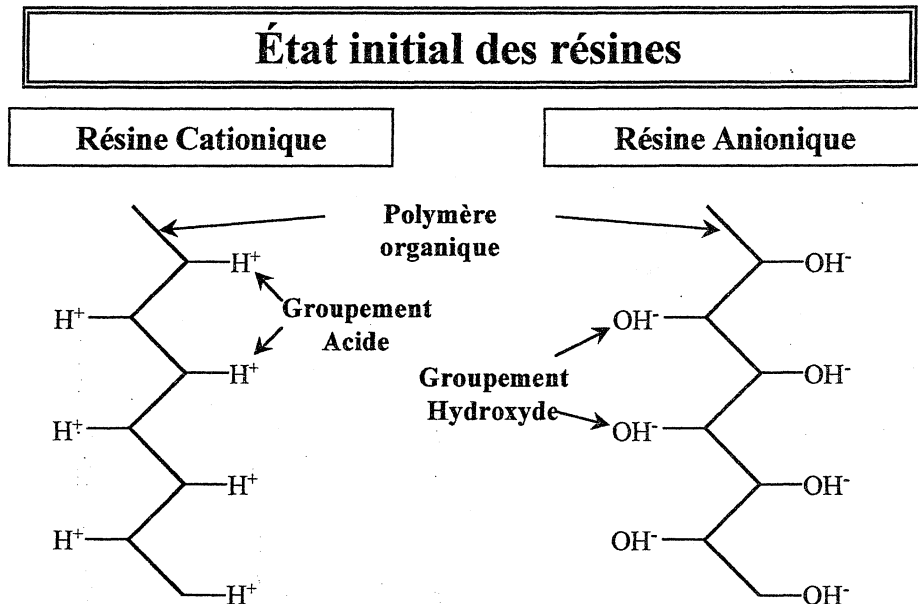
3 / 16

III. CYCLE DE DEMINERALISATION, REGENERATION

1. ETAT INITIAL DES RESINES

Dans leur état initial:

- Les résines cationiques portent sur chacun de leurs groupements actifs un proton H^+ qui sera substitué par les cations de l'eau à déminéraliser lors de la production.
- Les résines anioniques portent sur chacun de leurs groupements actifs un ion hydroxyde OH^- qui sera substitué par les anions de l'eau à déminéraliser lors de la production.



2. DEMINERALISATION DE L'EAU DE VILLE

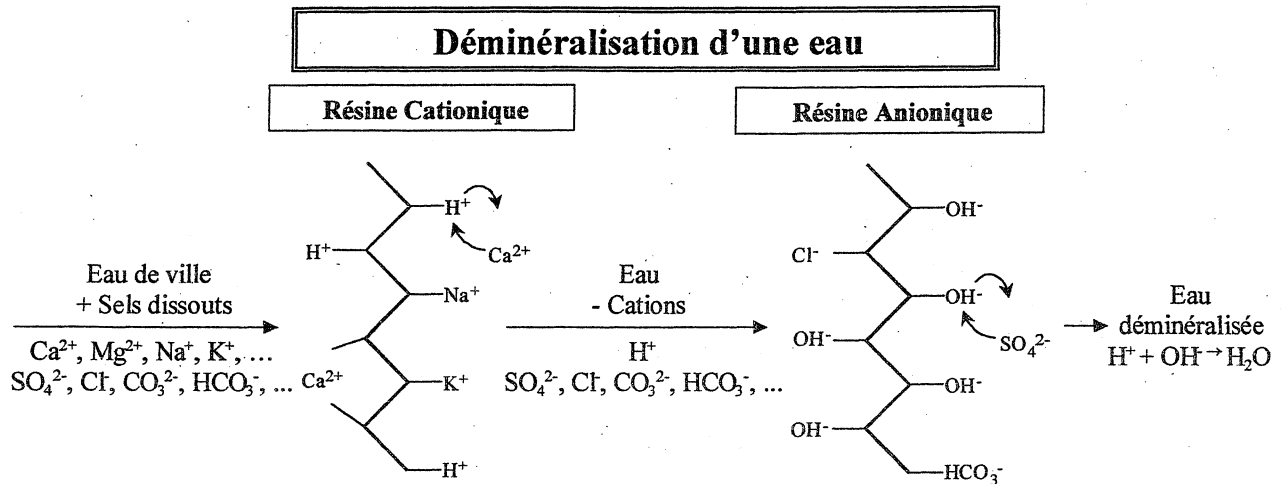
Lors du processus de déminéralisation, l'eau de ville passe en série sur l'échangeur cationique puis sur l'échangeur anionique. Les processus qui se produisent sur les résines sont les suivants :

- La résine cationique fixe les cations minéraux présents dans l'eau par substitution de ces derniers sur les groupes actifs. Nous avons donc rejet de protons H^+ .
- Ensuite, la solution riche en protons H^+ et en anions traverse la résine anionique, qui elle fixe par substitution les anions de l'eau à déminéraliser sur ces groupements actifs avec rejet dans la solution des ions hydroxydes.
- Les espèces chargées restantes en solution après son passage sur les deux résines sont donc les ions H^+ et OH^- qui vont se combiner entre eux pour former des molécules d'eau d'après l'équation suivante :



sujet 1

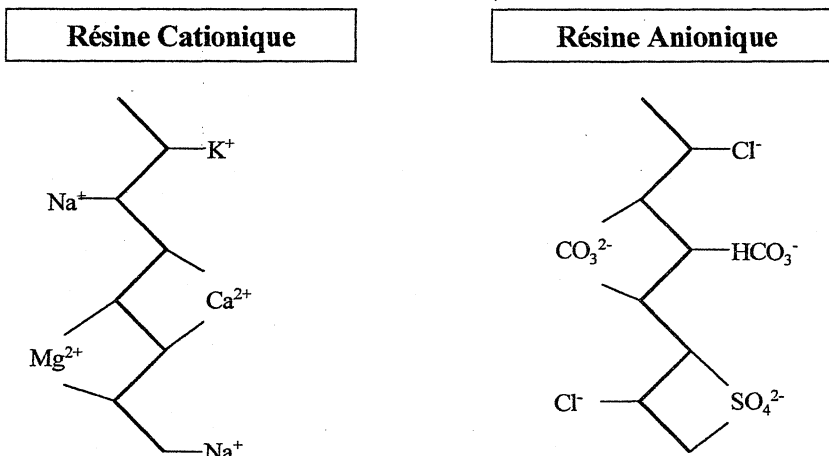
La figure suivante résume les étapes de la production d'eau déminéralisée.



3. SATURATION DES RESINES

Nous avons vu que durant le processus de déminéralisation les résines substituaient des ions H^+ ou OH^- avec des cations ou des anions. Mais lorsque les groupes actifs des deux résines ont substitué leurs ions H^+ ou OH^- , ce processus de substitution ne peut plus se réaliser et l'eau passe à travers les résines sans être déminéralisée. La figure suivante nous montre l'état des résines à saturation : chaque groupement actif est occupé par un ion.

Résines après déminéralisation, saturation



4. REGENERATION DES RESINES :

Avant de commencer la régénération proprement dite, il est important de réaliser le détassage des résines. Pour de grosses quantités de résines cette pratique est indispensable.

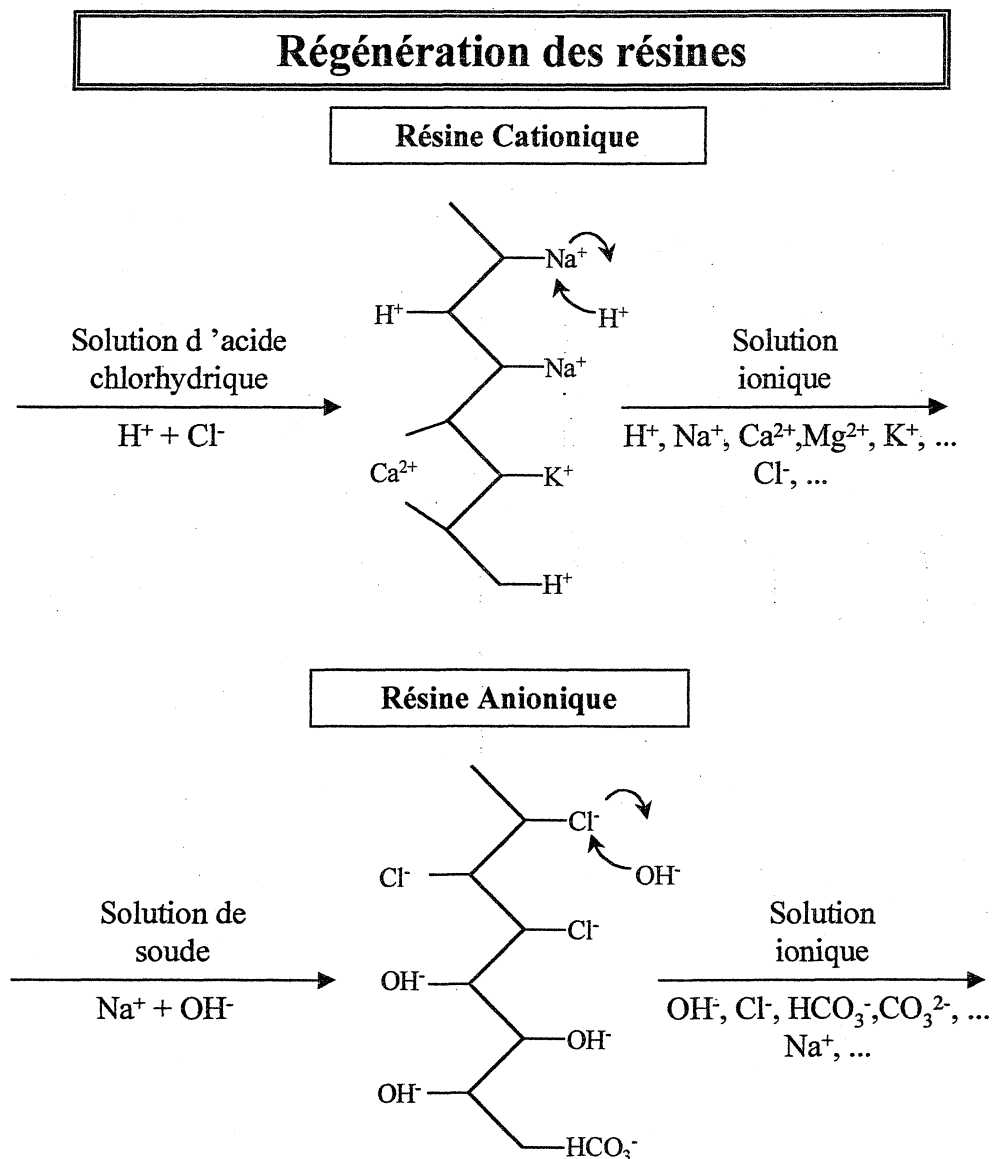
Dans le cas de notre pilote elle est inutile.

sujet 1

Les processus de substitution des ions sur les résines sont réversibles c'est à dire que l'on peut de nouveau substituer les ions portés par les résines dans leurs états de saturation par les ions H^+ et OH^- . Pour cela il suffit :

- De mettre la résine cationique en contact avec une solution riche en protons H^+ . Dans notre cas, nous utilisons une solution d'acide chlorhydrique ($H^+ + Cl^-$).
- De mettre la résine anionique en contact avec une solution riche en ions OH^- . Nous utiliserons ici une solution de soude ($Na^+ + OH^-$).

Les processus de régénération sont résumés par cette figure :



La dernière étape de régénération des résines est le rinçage de celles-ci avec de l'eau déminéralisée afin d'éliminer les traces d'acide et de soude présentent sur les résines.

sujet 1

IV. SUIVI DE LA DEMINERALISATION ?

1. CONDUCTIVITE, DEFINITION

La conductivité d'une solution représente sa capacité à laisser passer ou non le courant électrique. La conductivité n'est autre que l'inverse de la résistivité (ou résistance).

$$G = \frac{1}{R}$$

G : Conductivité, conductance en Siemens (S)

R : Résistivité, résistance en Ohms (Ω)

Pour les conducteurs solides, le courant électrique est la résultante du déplacement des électrons (charges négative) de l'électrode négative vers l'électrode positive. **Dans une solution le passage du courant électrique est assuré par des charges qui sont les ions en solution.**

La conductivité est donc intimement liée à la quantité d'ions présente dans la solution et donc à leur concentration. C'est ainsi qu'il existe une relation linéaire entre la conductivité d'une solution et sa concentration en espèces ioniques. Plus la solution contient d'éléments ioniques et plus sa conductivité sera élevée.

La conductivité dépend également fortement de la température (la mobilité des ions augmente à forte température). **Elle dépend aussi de la nature de l'ion** (certains ions sont plus mobiles que d'autres c'est le cas des ions de petites tailles comme H^+ , OH^-). Plus les ions sont mobiles et plus la conductivité sera importante.

La conductivité s'exprime en Siemens (S). Cette unité est cependant peut utiliser car trop importante. On préfère donc utiliser des unités comme le milli-Siemens (mS) ou le micro-siemens (μS) :

$$1 S = 1000 mS \text{ et } 1 mS = 1000 \mu S$$

2. LES DIFFERENTES ETAPES

▪ **Comment la conductivité va t'elle évoluer durant la déminéralisation ?**

Lors du processus de déminéralisation, il suffit de suivre la conductivité de l'eau utilisée en entrée et en sortie des résines. Comme en sortie, nous avons éliminé-la presque totalité des charges, cette valeur doit donc être nettement inférieure à la valeur de conductivité de l'eau à l'entrée des résines.

Par contre à la sortie de la résine cationique la valeur de la conductivité est importante car les ions H^+ ont été rejetés dans l'eau et du fait de leur grande mobilité, la conductivité est élevée

sujet 1

CAP

Spécialité : **Agents de la Qualité de l'Eau**
Épreuve : **EP2a** Code Spécialité : **5034301**..

Session :

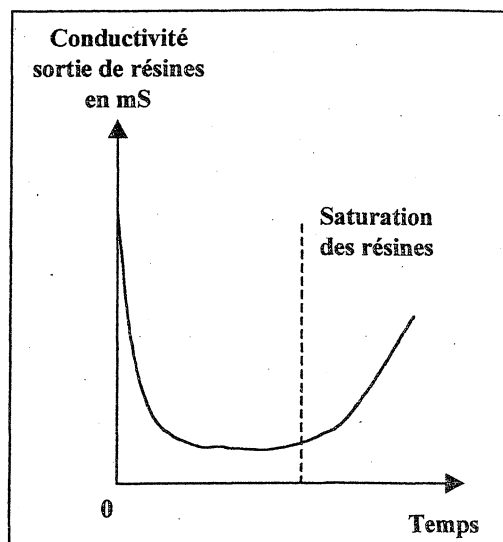
2004

Folio

7 / 16

▪ **Comment va se manifester la saturation des résines ?**

Lors de la saturation, les résines ne sont plus capables de retenir les ions présents dans l'eau à déminéraliser. Ils vont donc se retrouver en sortie de résines. La conductivité en sortie de résine va augmenter. Si nous laissons fonctionner l'installation continuellement en déminéralisation, la conductivité de l'eau en entrée et en sortie de résines deviendrait identique.



▪ **Quand arrêter la production d'eau déminéralisée pour effectuer une phase de régénération ?**

Nous entamerons la phase de régénération quand l'eau en sortie de résine n'aura plus la qualité espérée. Ce sera donc à nous de fixer un seuil de conductivité que l'on considèrera comme acceptable. Dans cette manipulation nous allons laisser les résines se saturer afin de voir apparaître la saturation sur la courbe.

▪ **Comment savoir quand-il faut arrêter le rinçage de régénération des résines ?**

Lorsque la conductivité de l'eau de rinçage sera du même ordre de grandeur en entrée et en sortie de résines (Sur notre installation on considère que la conductivité en sortie peut être 3 fois supérieure à la conductivité d'entrée)

▪ **Lors de l'arrêt de l'installation comment doit-on conditionner les résines ?**

Les résines doivent toujours être mises en eau pour éviter qu'elles ne se dessèchent.

▪ **Pourquoi régénérer les résines avant la manipulation ?**

Pour être sûr de l'état de ces dernières. On ne sait pas qui les a utilisées auparavant et dans quel état elles sont (saturées ou pas).

sujet 1

ANNEXE 1 : Fiche toxicologique de L'acide chlorhydrique

INRS

FICHE TOXICOLOGIQUE N° 13

Edition 1997*

Chlorure d'hydrogène et solutions aqueuses

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

HCl

Numéro CAS
N° 7647-01-0

Numéros CE
Index N° 017-002-00-2 (chlorure d'hydrogène anhydre)
Index N° 017-002-01-X (solutions aqueuses)
EINECS N° 231-595-7

Synonyme
Acide chlorhydrique

CARACTERISTIQUES

Tensions de vapeur :
2 580 kPa à 0 °C
4 220 kPa à 20 °C
7 950 kPa à 50 °C.

Utilisation

- Fabrication d'engrais.
- Industrie métallurgique, en particulier, désatamage, décapage ou détartrage des métaux.
- Industries pharmaceutique, photographique et alimentaire.
- Industrie des matières plastiques et des matières colorantes.
- Industrie des colles et gélatines.
- Agent d'hydrolyse, catalyseur de réaction et réactif analytique.
- Préparation des chlorures et sels métalliques divers...

Propriétés physiques [1 à 6]

Le chlorure d'hydrogène est un gaz suffoquant, à saveur acide, facilement liquéfiable. Il est soluble dans un certain nombre de solvants organiques et minéraux, notamment l'acide acétique, l'oxyde de diéthyle, l'acétone, le trichlorométhane, le méthanol et l'éthanol... Il est très soluble dans l'eau qui en dissout 500 fois son volume à 0 °C ; cette dissolution s'accompagne d'un très grand dégagement de chaleur.

Le chlorure d'hydrogène est habituellement utilisé sous forme de solutions aqueuses à diverses concentrations.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 36,47

Point de fusion : - 114,2 °C

Point d'ébullition : - 85 °C sous pression atmosphérique

Densité de vapeur (air = 1) : 1,27

Propriétés chimiques [1 à 8]

Le chlorure d'hydrogène est un composé très stable thermiquement ; il ne se dissocie en hydrogène et en chlore qu'à température élevée (cette dissociation ne dépasse 1 % qu'à partir de 2 227 °C).

L'acide chlorhydrique résultant de la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau est un acide fort.

En raison de sa grande réactivité, le chlorure d'hydrogène anhydre ou en solutions aqueuses peut être à l'origine de réactions chimiques dangereuses ; en particulier, il réagit violemment avec les oxydants (formation de chlore) et avec les bases (libération de chaleur).

Le chlorure d'hydrogène anhydre n'attaque pas les métaux usuels. Mais en présence d'humidité, il est corrosif pour presque tous les métaux avec dégagement d'hydrogène.

Les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène sont stables ; cependant, il peut parfois y avoir libération de chlore sous l'action de la lumière, de certains catalyseurs...

Les métaux, à l'exception de l'argent, de l'or, du platine, du tantale et de certains alliages, sont attaqués par les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène avec formation d'hydrogène ; cette dissolution s'accompagne souvent d'un grand dégagement de chaleur.

Réceptacles de stockage

Suivant les concentrations et les quantités, le stockage peut s'effectuer dans des récipients en acier ébonité ou caoutchouté, ou en certains alliages et matières plastiques résistants.



C - Corrosif

CHLORURE D'HYDROGÈNE ... (≥ 25 %)

- R 34 - Provoque des brûlures.
R 37 - Irritant pour les voies respiratoires.
S 25 - En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S 45 - En cas d'accident ou de réalise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
231-595-7 - Etiquetage CE.

* Mise à jour de l'édition 1987 portant sur la réglementation seulement.

FT n° 13 - 1/4

sujet 1

CAP

Spécialité : Agents de la Qualité de l'Eau
Épreuve : EP2a Code Spécialité : 5034301..

Session :

2004

Folio

9 / 16

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

Méthodes de détection et de détermination dans l'air [9 à 12]

- Appareil Draeger : tubes réactifs acide-chlorhydrique 1/a et 50/a.

- Dosage de chlorures par néphélométrie ou volumétrie : titrage au nitrate mercurique en présence de diphenylcarbazone et de bleu de bromophénol.

- Méthodes colorimétriques à l'iodate d'argent et au thiocyanate de mercure.

- Méthode potentiométrique avec électrode spécifique.

- Méthode par chromatographie d'ions.

RISQUES

Risques d'incendie

Le chlorure d'hydrogène est un composé ininflammable et inexplodable.

Toutefois, du fait de son action corrosive sur de nombreux métaux, en présence d'eau, action qui s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, le chlorure d'hydrogène peut être une source secondaire d'incendies et d'explosions : en effet, l'hydrogène est un gaz très inflammable et explosible en mélange avec l'air (limites d'explosivité variant entre 4 et 75 % en volume).

En raison des risques, lors d'un incendie, faire évacuer rapidement les locaux, ne laisser intervenir que des personnes spécialisées, dotées de scaphandre et d'équipements anti-acide, ainsi que d'appareils de protection respiratoire autonomes et isolants ; dissiper les brouillards dus au chlorure d'hydrogène à l'eau pulvérisée et refroidir par arrosage à l'eau les récipients en contenant exposés au feu.

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

Aiguë [13 à 18]

La DL 50 par voie orale chez le lapin est de 900 mg/kg.

La CL 50 par inhalation chez le rat est de 61 000 mg/m³ pour une exposition de 5 min et de 7 000 mg/m³ pour une exposition de 30 min ; chez la souris elle est de 20 487 mg/m³ pour une exposition de 5 min et de 3 940 mg/m³ pour une exposition de 30 min.

Pour des aérosols de chlorure d'hydrogène (caractéristiques non précisées), la CL 50 par inhalation chez le rat est de 45 000 mg/m³ pour une exposition de 5 min et de 8 300 mg/m³ pour une exposition de 30 min ; chez la souris elle est de

16 500 mg/m³ pour une exposition 5 min et de 3 200 mg/m³ pour une exposition de 30 min.

L'exposition, à de fortes concentrations de chlorure d'hydrogène ou d'aérosols en contenant, est responsable d'une irritation intense, puis de lésions caustiques des muqueuses oculaires et des voies respiratoires. A l'autopsie des animaux, on constate : des ulcérations des épithéliums oculaire, nasal, pharyngé, laryngé, trachéobronchique, un œdème aigu pulmonaire hémorragique et, parfois, des atelectasies et un emphysème. Une irritation respiratoire modérée est notée chez le rat et le chien, après une exposition de 6 heures à une concentration de 100 à 140 ppm de chlorure d'hydrogène.

L'administration orale du produit provoque des lésions caustiques du tube digestif (ulcérations, hémorragies, perforations).

Le chlorure d'hydrogène et ses solutions aqueuses sont caustiques pour la peau et les muqueuses. La gravité des lésions produites dépend de la quantité de la solution acide appliquée, de la concentration, du temps de contact de la solution ou du gaz. Sur l'osil de lapin, on n'observe une irritation que si le pH de la solution est inférieur à 3 ; des lésions caustiques sévères font suite à un contact bref avec une solution dont le pH est inférieur ou égal à 1.

Subaiguë et chronique [13, 19, 20]

L'exposition de lapins, de cobayes et de pigeons à 100 ppm de chlorure d'hydrogène, 6 h par jour, pendant 50 jours, n'a produit qu'une irritation modérée des muqueuses nasales et oculaires (hyperhémie conjonctivale modérée). En revanche, une exposition unique de 6 h à 300 ppm est responsable d'ulcérations cornéennes. Une discrète diminution de la concentration sanguine en hémoglobine a été également notée.

Aucun des lapins et des cobayes exposés à 100 mg/m³, 6 h par jour pendant 5 jours, n'est décédé.

Des lapins, des cobayes et des singes ont été exposés à 50 mg/m³, 6 h par jour, 5 jours par semaine, pendant 4 semaines. Aucun des animaux n'est décédé. L'autopsie, effectuée plusieurs mois plus tard, n'a décelé aucune anomalie macroscopique.

L'administration répétée de la substance à des chiens (quantités, concentrations, protocole d'administration non précisés) aurait produit une gastrite, une duodénite et, parfois, un ulcère du pylore chez les animaux traités.

Cancérogénèse [21]

L'exposition de rats à 10 ppm de chlorure d'hydrogène, 6 h par jour et 6 jours par semaine, pendant toute leur vie, n'augmente ni la mortalité ni l'incidence des tumeurs malignes chez les animaux traités.

Le chlorure d'hydrogène peut réagir avec l'aldéhyde formique pour former l'oxyde de bis(chlorométhyle), produit cancérogène qui induit des tumeurs bronchopulmonaires dans plusieurs espèces animales. En fait, il faut des concentrations de plusieurs centaines de ppm des deux pré-

curseurs pour obtenir une quantité notable d'oxyde de bis(chlorométhyle). Des rats exposés à 10 ppm de chlorure d'hydrogène et 14 ppm d'aldéhyde formique, 6 h par jour et 5 jours par semaine, pendant toute leur vie, développent des cancers des fosses nasales avec une fréquence identique à celle rencontrée lors d'une exposition isolée à 14 ppm d'aldéhyde formique. L'association des deux produits n'induit pas de tumeurs d'autres localisations. Le chlorure d'hydrogène ne modifie donc pas la cancérogénicité de l'aldéhyde.

Toxicité sur l'homme

Aiguë [13, 22]

L'ingestion d'une solution concentrée de chlorure d'hydrogène (pH inférieur ou égal à 1) est immédiatement suivie de douleurs buccales, rétrosternales et épigastriques. Les vomissements sont fréquents ; ils sont généralement sanglants. L'examen de la cavité buccopharyngée montre presque toujours des brûlures sévères. La fibroscopie œsogastroodœnale permet de faire le bilan des lésions caustiques du tractus digestif supérieur. Le bilan biologique révèle une acidose métabolique qui témoigne de la nécrose (elle s'accompagne d'une élévation des enzymes tissulaires) et une hyperleucocytose. Les complications qui peuvent survenir dans les jours suivant l'ingestion sont : des hémorragies digestives, des perforations œsophagiennes ou gastriques, un choc (secondaire à une perforation ou à une hémorragie massive), une acidose métabolique intense et/ou une coagulation intravasculaire disséminée (évoquant une nécrose étendue ou une perforation), une détresse respiratoire (révélant un œdème laryngé, une destruction du carrefour aérodigestif, une pneumopathie d'inhalation ou une fistule œso-trachéale). L'évolution ultérieure est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives.

L'exposition à des aérosols de chlorure d'hydrogène provoque, immédiatement, une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires : hyperhémie conjonctivale, larmoiement, toux, dyspnée, douleurs oculaire et rétrosternale. A l'arrêt de l'exposition, la symptomatologie s'amende, mais il faut redouter la survenue retardée d'un œdème pulmonaire lésionnel. Secondairement, la surinfection bactérienne est habituelle ; l'hypersécrétion bronchique et la desquamation de la muqueuse brûlée sont responsables d'obstructions tronculaires et d'atelectasies. A terme, des séquelles respiratoires (sténoses bronchiques, bronchectasies, fibrose pulmonaire) et oculaires (opacités cornéennes, baisse de l'acuité visuelle, cécité) sont possibles.

Les atteintes cutanées et oculaires de chlorure d'hydrogène sont responsables de lésions caustiques locales sévères, si une décontamination n'est pas rapidement réalisée.

Subaiguë et chronique [13, 19, 23]

L'exposition répétée au chlorure d'hydrogène est responsable :

- d'une gingivostomatite et d'érosions dentaires,
- de dermatoses orthoergiques,
- d'une irritation des voies respiratoires, se traduisant par des épistaxis, des ulcères

tions nasales et pouvant aboutir, à terme, à une bronchite chronique si les conditions d'exposition sont particulièrement défavorables.

Valeur limite d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour le chlorure d'hydrogène 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 7,5 mg/m³. Par ailleurs, la directive 96/94/CE du 18 décembre 1996 fixe pour ce produit, une VLE et une valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicatives qui correspondent respectivement à 10 ppm et 5 ppm.

REGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1° Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-8 du Code du travail.

2° 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) et du 24 décembre 1993 (J.O. du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3° Prévention des incendies

- Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 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.

4° 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.).

5° Valeur limite d'exposition

- Circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parue au J.O.).

6° Maladies de caractère professionnel

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

7° Classification et étiquetage

a) du chlorure d'hydrogène *anhydre* :

- arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994), qui prévoit la classification suivante

Corrosif R 35

Irritant R 37

La 22^e ATP de la directive 67-548-CEE prévoit :

Toxique R 23

Corrosif R 35

b) des solutions aqueuses du chlorure d'hydrogène en contenant 10 % ou plus :

- arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994) qui prévoit les étiquetages suivants :
conc. ≥ 25 % C ; R 34-37,
10 % ≤ conc. < 25 % Xi ; R 36/37/38,

c) des préparations renfermant du chlorure d'hydrogène :

- arrêté du 21 février 1990 modifié (J.O. du 24 mars 1990) ; des limites de concentration sont fixées à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994.

Protection de l'environnement

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

- n° 1610, fabrication industrielle d'acide chlorhydrique à plus de 20 % ;

- n° 1611, emploi ou stockage d'acide chlorhydrique à plus de 20 % ;

- n° 1620, emploi ou stockage du chlorure d'hydrogène anhydre liquéfié ;

- arrêté du 31 mars 1980 concernant les installations électriques des établissements susceptibles de présenter des risques d'explosion.

- arrêtés du 10 juillet 1990 et du 1^{er} mars 1993 modifiés relatifs aux rejets.

Protection de la population

Décret du 29 décembre 1988 relatif aux substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5170 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 7°)

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport par route et chemin de fer

- Transport national, ADR et RID : cette substance doit être déclarée sous l'une des deux rubriques suivantes :

1050-Chlorure d'hydrogène

- Classe : 2

- Code danger : 286

- Chiffre/lettre : 5° at

- Code matière : 1050

- Etiquettes : 6.1 et 8

1789-Acide chlorhydrique

- Classe : 8

- Code danger : 80

- Chiffre/lettre : 5° b.o

- Code matière : 1789

- Etiquette : 8

2° Transport par air

- IATA.

3° Transport par mer

- IMDG.

RECOMMANDATIONS

1. Au point de vue technique

Stockage

- Stocker le chlorure d'hydrogène dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires et à l'écart de toute source de chaleur ainsi que des matières inflammables et des produits incompatibles tels que les oxydants et les bases.

- Bannir tout métal ou objet métallique susceptible de réagir avec dégagement d'hydrogène au contact du chlorure d'hydrogène.

- Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel les solutions ne puissent se répandre au dehors.

- Le matériel électrique, y compris l'éclairage, sera conforme à la réglementation en vigueur.

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

- Prévoir, à proximité et à l'extérieur, des équipements de protection, notamment des appareils de protection respiratoire isolants autonomes, un poste d'eau à débit abondant, des douches de sécurité et des fontaines oculaires en cas d'accident.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où sont manipulés le chlorure d'hydrogène ou ses solutions aqueuses. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

- Éviter l'inhalation de vapeurs ou d'aérosols de chlorure d'hydrogène. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, capter les émissions à leur source. Prévoir, à proximité, des appareils de protection respiratoire et des équipements de protection appropriés pour les travaux de courte durée à caractère exceptionnel ou pour les interventions d'urgence.

- Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel, vêtements de protection, gants et lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

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

• Pour la manipulation des récipients contenant du chlorure d'hydrogène, se conformer strictement aux prescriptions du fabricant. En particulier, éviter tout choc et toute manipulation brutale.

• Effectuer les vidanges, transvasements, dilutions, dissolutions de manière à éviter les surchauffes locales, les projections de liquide et le dégagement de vapeurs. Interdire l'amorçage des siphons à la bouche et utiliser des appareils spécialement conçus pour cet usage.

• Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du chlorure d'hydrogène ou ses solutions aqueuses sans prendre les précautions d'usage [24].

• Ne pas rejeter de solution de chlorure d'hydrogène à l'égout. Les rejets ne pourront être évacués qu'après dilution à grande eau et neutralisation par des agents alcalins (soude, chaux éteinte).

• Diluer le produit immédiatement à grande eau en cas de fuite ou de déversement accidentel de faible importance. Si les quantités répandues sont importantes, évacuer le personnel et ne laisser opérer que des équipes d'intervention entraînées et équipées.

• Conserver les déchets dans des récipients et réservoirs spécialement prévus à cet effet. Pour les détruire, les diluer et les neutraliser dans des installations appropriées. Lorsque les quantités à détruire sont importantes, les éliminer dans les conditions prévues par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

II. Au point de vue médical

• Éloigner des postes comportant un risque d'exposition les sujets atteints d'affections cutanées, cardio-pulmonaires chroniques ou de troubles du tractus digestif supérieur. L'examen clinique d'embauchage pourra être utilement complété par une radiographie pulmonaire et des éprouvés fonctionnelles respiratoires de base en vue d'une comparaison avec les examens réalisés ultérieurement.

• Recommander aux porteurs de lentilles de contact d'utiliser des verres correcteurs lors des travaux où ils peuvent être exposés à des vapeurs ou aérosols acides.

• La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires seront déterminées par le médecin du travail en fonction de l'importance de l'exposition. Lors des examens systématiques, rechercher plus particulièrement des lésions cutanées, oculaires et dentaires, ainsi que des signes d'irritation bronchopulmonaire et digestive; les examens complémentaires d'embauchage pourront être également répétés à intervalles réguliers si nécessaire.

• Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipoison. Préciser si possible le pH de la solution responsable. Les risques sont particulièrement graves lorsque le pH est inférieur à 1,5.

• En cas de contact cutané, laver immédiatement à grande eau pendant 15 min. Retirer les vêtements souillés et ne les réutiliser qu'après décontamination. Si des lésions cutanées apparaissent ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.

• En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant 10 à 15 min. S'il apparaît une douleur, une rougeur et un œdème locaux ou une gêne visuelle, consulter un ophtalmologiste.

• En cas d'inhalation massive de vapeurs ou d'aérosols, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires. Mettre en œuvre s'il y a lieu des manœuvres de réanimation. Laisser le sujet au repos en raison du risque d'accident respiratoire aigu retardé. Une surveillance clinique et radiologique prolongée peut s'avérer nécessaire.

• En cas d'ingestion de solutions diluées (pH supérieur à 1,5), en très faible quantité, faire boire un ou deux verres d'eau. S'il apparaît des douleurs rétrosternales et abdominales, des nausées et des vomissements, consulter un médecin.

• En cas d'ingestion de solutions concentrées, dont le pH est inférieur à 1,5, ou de solutions dont le pH n'est pas connu, quelle que soit la quantité absorbée, ne pas faire boire et ne pas tenter de provoquer de vomissements; faire transférer rapidement, si possible par ambulance médicalisée, en milieu hospitalier pour un bilan des lésions caustiques du tractus digestif supérieur (examen de la cavité buccale, fibroscopie œsogastroduodénale), surveillance clinique et biologique, et traitement si nécessaire.

7. Encyclopedia of occupational health and safety, vol. 1. Genève, BIT, 1983, pp. 1084-1085.

8. Encyclopédie des gaz. Paris, L'Air Liquide, 1976, pp. 771-778.

9. JACOBS M.B. - The analytical toxicology of industrial inorganic poisons. New York, Londres, Interscience Publishers, 1957, pp. 640-645.

10. NIOSH manual of analytical methods, 2^e éd., vol. 3 et 3^e éd., vol. 1. Cincinnati, National Institute for Occupational Safety and Health, 1977, 1984, méthodes 5 246 et 7903.

11. E. KINS H.B. - The chemistry of industrial toxicology. New York, John Wiley, 2^e éd., 1959, pp. 343-345.

12. ZJRLD N., METRICO L. - Simple methods for microdetermination of industrial toxics in air. *Medicina del Lavoro*, 1950, pp. 263-265.

13. Environmental Health Criteria 21. Chloride and hydrogen chloride. Genève, WHO, 1982.

14. Registry of toxic effects of chemical substances, supplément 1983-84 à l'édition 1981-1982. Cincinnati, DHHS (NIOSH), vol. 2, p. 102B.

15. DARMER JR K.I., KINKEAD E.R., DI PASQUALE L.C. - Acute toxicity in rats and mice exposed to hydrogen chloride gas and aerosols. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1974, 35, pp. 623-631.

16. GRANT W.M. - Toxicology of the eye, 2^e éd. Springfield, C.C. Thomas, 1974, pp. 535-536.

17. VERNOT E.H., MC EWEN J.D., HAUN C.C., KINKEAD E.R. - Acute toxicity and skin corrosion data for some organic and inorganic compounds and aqueous solutions. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1977, 42, pp. 417-423.

18. MURPHY J.C., OSTERBERG R.E., SEABAUGH V.M., BIERBOWER G.W. - Ocular irritancy responses to various pHs of acids and bases with and without irrigation. *Toxicology*, 1982, 23, pp. 281-291.

19. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. - Patty's industrial hygiene and toxicology, 3^e éd., vol. II B. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 2959-2964.

20. MACHLE W., KITZMILLER K.V., SCOTT E.W., TREON J.F. - The effect of the inhalation of hydrogen chloride. *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, 1942, 24, pp. 222-225.

21. ALBERT R.E., SELLAKUMAR A.R., LASKINS S., KUSCHNER M., NELSON N., SNYDER C.A. - Gaseous formaldehyde and hydrogen chloride induction of nasal cancer in the rat. *J. Natl. Cancer Inst.*, 1982, 68, pp. 597-603.

22. PONTAL P.G., BRUN J.G., LORIMIER G. - Brûlures caustiques du tractus digestif supérieur. *Rev. Med.*, 1983, 4-5, pp. 191-195.

23. TEN BRUGGEN GATE H.J. - Dental erosion in industry. *Brit. J. Ind. Med.*, 1968, 25, pp. 249-266.

24. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS.

Bibliographie

1. Acide chlorhydrique anhydre. Fiche de données de sécurité et notice technique. Paris, Compagnie française BASF, 1985.

2. Acide chlorhydrique anhydre. Fiches de données de sécurité. Paris, Atochem, 1984.

3. Toxic and hazardous industrial chemicals safety manual for handling and disposal with toxicity and hazard data. Tokyo, International Technical Information Institute, 1982, pp. 272-273.

4. Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe. Blatt Nr K 03, S 05. Landsberg/Lech, Verlag Moderne Industrie, 1981.

5. KRIG-OTHMER - Encyclopedia of chemical technology. New York, Londres, John Wiley and sons, 1980, vol. 12, pp. 983-1014.

6. Matheson gas data book Secausus Matheson gas products, 1980, pp. 378-383.

sujet 1

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ 30 rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 tél. 01 40 44 30 00

CAP

Spécialité : Agents de la Qualité de l'Eau
Épreuve : EP2a Code Spécialité : 5034301 ..

Session :

2004

Folio

12 / 16

ANNEXE 2 : Fiche toxicologique de l'hydroxyde de sodium

INRS

FICHE TOXICOLOGIQUE N° 20

Edition 1997*

Hydroxyde de sodium et solutions aqueuses

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

NaOH

N° CAS
N° 1310-73-2

Numéros CE
Index N° 011-002-00-6
EINECS N° 215-185-5

Synonyme
Soude caustique

CARACTERISTIQUES

Utilisation

- Industrie des textiles artificiels.
- Fabrication de feuilles et films celluloseux.
- Industrie des savons.
- Fabrication de nombreux produits chimiques.
- Raffinage du pétrole.
- Industrie métallurgique (décapage de l'acier inoxydable), construction métallique (désémaillage).

Propriétés physiques [1 à 3]

L'hydroxyde de sodium se présente sous la forme d'un corps solide blanc, translucide et très hygroscopique.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 40,01

Point de fusion : 318,4 °C

Point d'ébullition : 1 390 °C à la pression atmosphérique

Densité (D₄²⁰) : 2,13

Tensions de vapeur :

0,13 kPa à 739 °C
2,67 kPa à 953 °C
13,3 kPa à 1 111 °C
53,3 kPa à 1 286 °C

L'hydroxyde de sodium est très soluble dans l'eau ; la dissolution s'accompagne d'un important dégagement de chaleur.

Les solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium sont des liquides incolores et transparents, d'aspect plus ou moins visqueux suivant la concentration.

Dans le commerce, l'hydroxyde de sodium est livré soit sous forme solide (blocs, écailles, cubes, grains, perles, poudre), soit sous forme de solutions aqueuses à diverses concentrations.

Propriétés chimiques [1, 3 à 6]

L'hydroxyde de sodium est un produit très hygroscopique qui fixe l'humidité de l'air et, dans ce cas, absorbe également le dioxyde de carbone.

L'hydroxyde de sodium est une base forte dont les solutions aqueuses, très alcalines, réagissent vivement avec les acides.

Avec les solutions étendues d'hydroxyde de sodium, le chlore donne de l'hypochlorite de sodium ; avec les solutions concentrées et à chaud, il y a formation de chlorate. Le brome et l'iode réagissent de façon analogue.

L'hydroxyde de sodium est une substance très réactive qui peut réagir très vivement avec de nombreux composés : aldéhyde acétique, acroléine, acrylonitrile, anhydride maléique...

Avec le 1,2-dichloroéthylène et le trichloroéthylène, il se forme du monochloroacétylène et du dichloroacétylène, composés qui peuvent exploser facilement.


En présence d'eau, l'hydroxyde de sodium réagit avec les nitroparaffines en donnant des sels qui sont explosifs à l'état sec.

Certains métaux, tels que le zinc, l'aluminium, l'étain, le cuivre, le plomb, ainsi que le bronze et le laiton, sont attaqués par les solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium avec dégagement d'hydrogène.

Certaines catégories de plastiques, de caoutchoucs et de revêtements peuvent être attaqués par l'hydroxyde de sodium.

Réceptacles de stockage

Le fer et l'acier peuvent être utilisés pour les réceptacles devant contenir de la lessive caustique dont le titre ne dépasse pas



C - Corcaïl

HYDROXYDE DE SODIUM

R 35 - Provoque de graves brûlures.
S 23 - En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S 37/39 - Porter des gants appropriés et un appareil de protection des yeux du visage.
S 45 - En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
215-185-5 - Etiquette CE.

* Mise à jour de l'édition 1987 portant sur la réglementation seulement.

FT n° 20 - 1/4

CAP

Spécialité : Agents de la Qualité de l'Eau
Épreuve : EP2a Code Spécialité : 5034301 ..

Session :

2004

sujet 1

Folio

13 / 16

50 % d'hydroxyde de sodium à des températures modérées. Pour des concentrations plus élevées, ainsi que pour des températures supérieures à 50 °C environ, il faut avoir recours au nickel ou à un autre matériau plus résistant à la corrosion.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

Prélèvement en cassette sur filtre PTFE (polytétrafluoroéthylène) suivi d'un titrage potentiométrique [16].

Cette méthode n'est pas spécifique de l'hydroxyde de sodium.

RISQUES

Risques d'incendie [7]

L'hydroxyde de sodium et ses solutions aqueuses ne sont pas inflammables.

Toutefois, l'hydroxyde de sodium en présence d'eau ou d'humidité peut engendrer une chaleur suffisante pour enflammer des matériaux combustibles.

Par ailleurs, du fait de son action sur certains métaux (cf. propriétés chimiques), action qui s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, l'hydroxyde de sodium peut être une source secondaire d'incendies et d'explosions : en effet, l'hydrogène est un gaz très inflammable et explosible en mélange avec l'air (limites d'explosivité variant entre 4 et 75 % en volume).

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

Aiguë [8 à 12]

L'administration orale d'hydroxyde de sodium produit des lésions caustiques du tube digestif (ulcération, hémorragie, perforation) ; chez les survivants, l'évolution vers la sténose des lésions du tractus digestif supérieur est le risque majeur à terme.

L'exposition à des aérosols d'hydroxyde de sodium est responsable d'une irritation intense, puis de lésions caustiques des muqueuses oculaires et des voies respiratoires.

L'hydroxyde de sodium et ses solutions aqueuses sont caustiques pour la peau et les muqueuses. La gravité des lésions dépend de la quantité appliquée, de la concentration de la solution et du temps de contact. Les atteintes oculaires sont particulièrement graves, elles s'accompagnent généralement d'une iritis et parfois d'un glaucome. À terme, les séquelles invalidantes (opacités cornéennes, glaucome, cataracte, synéchies oculo-palpébrales) sont fréquentes. Des lésions oculaires sévères sont toujours observées en cas de contact prolongé avec une solution dont le pH est supérieur ou égal à 11,5.

Subaiguë et chronique [8]

Dix rats ont été exposés à des aérosols d'une solution aqueuse à 40 %

d'hydroxyde de sodium, pendant 30 minutes, 2 fois par semaine. Les concentrations atmosphériques ne sont pas précisées ; 80 % des particules constituant les aérosols avaient un diamètre inférieur à 1 µm ; l'expérimentation qui devait durer 2,5 mois a été arrêtée après 3 semaines parce qu'elle était très mal tolérée. Les animaux ont été sacrifiés 10 jours plus tard. Des ulcérations bronchiques, des bouchons muccocellulaires intraluminaux, des foyers d'emphysème ont été observés à l'autopsie. Trois des animaux avaient des tumeurs pulmonaires qui ne sont pas décrites.

Mutagenèse [13]

L'hydroxyde de sodium, en concentration inférieure à 0,003 nM (non cytotoxique) n'est pas mutagène pour les souches TA 1535, TA 1538, TA 98 et TA 100 de *Salmonella typhimurium*. Il n'induit pas de synthèse de l'ADN chez *Escherichia coli*.

Toxicité sur l'homme [8, 12, 14, 15]

L'ingestion d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (pH >11,5) est immédiatement suivie de douleurs buccales, rétrosternales et épigastriques. Les vomissements sont fréquents et habituellement sanglants. L'examen de la cavité buccale révèle, presque toujours, des brûlures sévères. La fibroscopie œsogastro-duodénale permet de faire le bilan des lésions caustiques du tractus digestif supérieur. Le bilan biologique montre une acidose métabolique et une élévation des enzymes tissulaires témoignant de la nécrose. L'hyperleucocytose est constante. Les complications susceptibles d'être observées dans les jours suivant l'ingestion sont :

- des hémorragies digestives,
- des perforations œsophagiennes ou gastriques,
- un choc (secondaire à une hémorragie abondante ou à une perforation),
- une acidose métabolique intense et/ou une coagulation intravasculaire disséminée (traduisant une nécrose étendue ou une perforation),
- une détresse respiratoire (révélant un œdème laryngé, une destruction du carrefour aérodigestif, une pneumopathie d'inhalation ou une fistule œsotrachéale).

L'évolution ultérieure est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives. D'autre part, plusieurs cas de cancer de l'œsophage ont été rapportés, plusieurs années après une ingestion d'hydroxyde de sodium, au niveau des cicatrices des lésions caustiques.

L'injection intraveineuse d'hydroxyde de sodium produit une ulcération au point d'injection, une thrombose puis une sclérose veineuse, une hémolyse intense (qui peut se compliquer d'une insuffisance rénale aiguë), une coagulopathie intravasculaire disséminée et des troubles hémodynamiques.

Les projections cutanées et oculaires d'hydroxyde de sodium sont responsables de graves lésions caustiques profondes et extensives si une décontamination cutanée n'est pas immédiatement réalisée. Un lavage abondant à l'eau doit être entrepris,

même en l'absence de douleur locale : en cas de contamination cutanée, la sensation de brûlure est toujours retardée de quelques minutes. En cas de projection oculaire, les séquelles (opacités cornéennes, glaucome, cataracte) sont fréquentes.

Valeur limite d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour l'hydroxyde de sodium, la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicative, qui peut être admise dans l'air des locaux de travail. Cette valeur correspond à une concentration de 2 mg/m³.

REGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1° Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-8 du Code du travail.

2° 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) et du 24 décembre 1993 (J.O. du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3° Cuves et réservoirs

- Article R. 233-46 du Code du travail et circulaire du ministère du Travail du 11 avril 1952 (non parue au J.O.).

4° Valeur limite d'exposition

- Circulaire du ministère du Travail du 5 mars 1985 (non parue au J.O.).

5° Maladies de caractère professionnel

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

6° Classification et étiquetage

a) de l'hydroxyde de sodium pur :

• arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994), qui prévoit la classification suivante :

Corrosif R 35

b) des préparations contenant de l'hydroxyde de sodium :

• arrêté du 21 février 1990 modifié (J.O. du 24 mars 1990) ; des limites de concentration sont fixées à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994.

7° Travaux interdits

- Article R. 234-21 du Code du travail concernant certains travaux interdits aux jeunes travailleurs âgés de moins de 18 ans (fabrication et manipulation de la soude caustique).

Protection de l'environnement

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

- n° 1630, emploi ou stockage de lessives de soude renfermant plus de 20 % d'hydroxyde de sodium ;

- arrêtés du 10 juillet 1990 et du 1^{er} mars 1993 modifiés relatifs aux rejets.

Protection de la population

Décret du 29 décembre 1988 relatif aux substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5170 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 6°)

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport par route et chemin de fer

- Transport national, ADR et RID : cette substance doit être déclarée sous l'une des deux rubriques suivantes :

1823-Hydroxyde de sodium solide

- Classe : 8
- Code danger : 80
- Chiffre/lettre : 41^b
- Code matière : 1823
- Etiquette : 8

1824-Hydroxyde de sodium en solution

- Classe : 8
- Code danger : 80
- Chiffre/lettre : 42^{b,c}
- Code matière : 1824
- Etiquette : 8

2° Transport par air

- IATA.

3° Transport par mer

- IMDG.

RECOMMANDATIONS

En raison de leurs propriétés corrosives, des mesures de prévention sérieuses s'imposent lorsqu'on doit stocker ou manipuler l'hydroxyde de sodium et ses solutions aqueuses.

I. Au point de vue technique

Stockage

• Stocker l'hydroxyde de sodium dans des locaux bien ventilés, à l'écart des acides et de tout produit incompatible (cf. Propriétés chimiques).

• Bannir tout métal ou objet métallique susceptible de réagir avec dégagement d'hydrogène au contact de l'hydroxyde de sodium.

• Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, les solutions ne puissent se répandre au dehors.

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

• Prévoir, à proximité et à l'extérieur, des équipements de protection, notamment des appareils de protection respiratoire isolants autonomes, un poste d'eau à débit abondant, des douches de sécurité et des fontaines oculaires en cas d'accident.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où sont manipulés l'hydroxyde de sodium ou ses solutions aqueuses. En outre :

• Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

• Éviter l'inhalation de poussières ou d'aérosols d'hydroxyde de sodium. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle. Ventiler convenablement les locaux de travail. Dans tous les cas, capter les émissions à leur source. Prévoir, à proximité, des appareils de protection respiratoire et des équipements de protection appropriés pour les travaux de courte durée à caractère exceptionnel ou pour les interventions d'urgence.

• Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel, vêtements de protection, gants et lunettes de sécurité. Les effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

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

• Maintenir les locaux en parfait état de propreté.

• La dissolution de l'hydroxyde de sodium sous forme d'écaillés, cubes ou grains doit s'effectuer très progressivement et sous agitation, en raison de la forte quantité de chaleur qui peut se dégager, ce qui entraîne habituellement une vaporisation de l'eau accompagnée de violentes projections. Pour ces mêmes raisons, il y a intérêt à effectuer ces opérations dans un local séparé. En ce qui concerne les blocs, le processus est différent ; il s'effectue dans des installations spécialement conçues à cet effet.

• Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'hydroxyde de sodium ou ses solutions aqueuses sans prendre les précautions d'usage [17].

• L'évacuation des eaux résiduaires dans un égout ou une rivière ne pourra s'effectuer que lorsque leur pH aura été ramené entre 5,5 et 8,5.

• En cas de fuite ou de déversement accidentel de grande quantité, évacuer le personnel et ne laisser opérer que des équipes d'intervention entraînées et équipées.

• Conserver les déchets dans des récipients et réservoirs spécialement prévus à cet effet. Les éliminer dans les conditions prévues par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

II. Au point de vue médical

• Éloigner des postes comportant un risque d'exposition les sujets atteints d'affections cutanées, cardio-pulmonaires chroniques ou de troubles du tractus digestif supérieur.

• Recommander aux porteurs de lentilles de contact d'utiliser des verres correcteurs lors des travaux où ils peuvent être exposés à des vapeurs ou aérosols du produit.

• Lors des examens systématiques, rechercher des lésions cutanées, oculaires, dentaires et pulmonaires ainsi que des signes d'irritation digestive.

• Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin. Lui préciser si possible le pH de la solution responsable. Les risques sont particulièrement graves lorsque le pH est supérieur à 11,5.

• En cas de contact cutané, laver immédiatement à l'eau pendant quinze minutes. Retirer s'il y a lieu les vêtements souillés et ne les réutiliser qu'après décontamination.

• En cas de projection oculaire, laver immédiatement à grande eau pendant quinze minutes. Toujours consulter un ophtalmologiste.

• En cas d'inhalation de poussières ou d'aérosols, retirer la victime de la zone polluée, après avoir pris toutes les précautions nécessaires. Mettre en œuvre s'il y a lieu des manœuvres de réanimation. Laisser le sujet au repos en raison du risque d'accident respiratoire aigu retardé.

• En cas d'ingestion de solutions diluées (pH inférieur à 11,5) en très faible quantité, faire boire un ou deux verres d'eau. S'il apparaît des douleurs rétro-stomacales et abdominales, des nausées et des vomissements, consulter un médecin.

• En cas d'ingestion de solutions concentrées dont le pH est supérieur à 11,5 ou de solutions dont le pH n'est pas connu, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements ; faire transférer rapidement en milieu hospitalier.

Bibliographie

1. KIRK-OTTMER. - Encyclopedia of chemical technology. New York, Londres, Wiley Interscience, 1978, vol. 1, pp. 848-865.
2. Techniques de l'ingénieur. Constantes physico-chimiques, fascicule K640, p. 7.
3. PASCAL P. - Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1966, tome II, pp. 246-263.
4. Occupational health guideline for sodium hydroxide. Cincinnati, NIOSH/OSHA, 1978.
5. LELU J. - Réactions chimiques dangereuses. Paris, INRS, ED 697, 1987, p. 332.
6. SAX N.I. - Dangerous properties of industrial materials. New York, Londres, Van Nostrand Reinhold Company, 1934, pp. 2434-2435.
7. Toxic and hazardous industrial chemicals safety manual for handling and disposal with toxicity and hazard data. Tokyo,

sujet 1

FT n° 20 - 3/4

CAP

Spécialité : Agents de la Qualité de l'Eau

Épreuve : EP2a Code Spécialité : 5034301 ..

Session :

2004

Folio

15 / 16

- International Technical Information Institute, 1982, pp. 481-482.
8. Criteria for a recommended standard. Occupational exposure to sodium hydroxide. Cincinnati, US Department of health, education and welfare (NIOSH), 1975.
 9. Registry of toxic effects of chemical substances, éd. 1961-1982. Cincinnati, DHHS (NIOS-1), vol. 3, pp. 606-607.
 10. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. - Paty's Industrial hygiene and toxicology, 3^e éd., vol. 2B. New York, John Wiley and sons, 1961, pp. 3045-3070.
 11. GEHANNO P., GUEDON C., MARCHE C., LALLEMANT Y. - Modèle expérimental d'étude des sténoses caustiques de l'œsophage et leur prévention. Essai de la d-pénicillamine. *Ann. Oto. Laryng.*, 1978, 95, pp. 373-378.
 12. GRANT W.H. - Toxicology of the eye. Springfield, Charles C. Thomas, 1974, pp. 93C-932.
 13. DE FLORA S., ZANACCHI P., CAMOIRANO A., BENNICELLI C., BADOLATI G.S. - Genotoxic activity and potency of 135 compounds in the Ames reversion test and in a bacterial DNA repair test. *Mut. Res.*, 1984, 133, pp. 161-198.
 14. PONTAL P.G., BRUN J.G., LORIMIER G. - Brûlures caustiques du tractus digestif supérieur. *Rev. Med.*, 1983, 4-5, pp. 191-195.
 15. BLIN F., ROCHETTE J., TAULET G., MARSEUIL T., STARKMAN M. - Intoxication volontaire par injection intraveineuse de soude caustique. *Ann. Anesth. Rean.*, 1983, 2, pp. 97-99.
 16. HERY M., LAMANT B., OURY B., PELTIER A. - Méthodes de prélèvement: d'aérosols d'acides, de bases et de sels. *Cahiers de notes documentaires*, 1987, 129, ND 1050, pp. 553-563.
 17. Cuves et réservoirs - Recommandation CNAM R 276. INRS. ■

sujet 1

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ 30 rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 tél. 01 40 44 30 00

CAP

Spécialité : Agents de la Qualité de l'Eau

Épreuve : EP2a Code Spécialité : 5034301 ..

Session :

2004

Folio

16 / 16