

Brevet d'Études Professionnelles
METIERS des Industries chimiques,
des bio-industries et du traitement des eaux

Session 2005

**EP1 : Epreuve technologique : Etude fonctionnelle d'un
procédé de production et/ou de traitement**

Unité : U.1

Durée de l'épreuve : 3 heures

Coefficient :4

Autour de la Glycine

DOSSIER RESSOURCES

Ce dossier Ressources (de couleur bleue) contient 17 pages.

Sujet National	Session Juin 2005	Facultatif : code			
Examen et spécialité BEP Métiers des Industries Chimiques, Bio-industries et Traitement des Eaux					
Intitulé de l'épreuve EP 1 Etude fonctionnelle d'un procédé de production et/ou de traitement					
Type DOSSIER Ressources	Jeudi 09 juin 2005 9 h 00 à 12 h 00	Durée 3 h 00	Coeff 4	Page 1 sur 17	

Sommaire

Ce sujet comporte les pages numérotées de 1/17 à 17 /17

Introduction :	Page 3
1. Première partie : Production de l'eau de service	Page 4
2. Deuxième partie : Purification de la glycine	Page 6
A - UN MEDICAMENT : ASPEGIC 500 mg	Page 6
B - SYNTHÈSE DE LA GLYCINE	Page 7
C - PURIFICATION DE LA GLYCINE	Page 7
D - CONTRÔLE DES CRISTAUX DE GLYCINE	Page 8
E - MISE EN SITUATION: Etude de cas	Page 8
3. Troisième partie : régulation instrumentation	Page 9
4. Quatrième partie : maintenance préventive	Page 9

Annexes :

Ce dossier contient 5 annexes.

Annexe 1 : Schéma de procédé	Page 10
Annexe 2 : Caractéristiques de la glycine	Page 11
Annexe 3 : Tableau des températures de solubilité et de sursaturation de la glycine	Page 12
Annexe 4 : Formulaire	Page 13
Annexe 5 : Fiche toxicologique du chlore	Page 14

**Assurez-vous que cet exemplaire est complet.
S'il est incomplet, demandez un autre exemplaire au chef de salle.**

BEP Métiers des Industries Chimiques, Bio-industries et Traitement des Eaux	Session 2005
EP 1 Etude fonctionnelle d'un procédé de production et/ou de traitement Dossier Ressources	Page 2 sur 17

Introduction

La glycine est un acide aminé. Elle est utilisée dans l'industrie pharmaceutique et participe à la fabrication de l'aspirine.

Il existe toute une série de réactions chimiques et de transformations dans le processus de synthèse puis de purification de la glycine.

La purification de la glycine nécessite de l'eau de service.

BEP Métiers des Industries Chimiques, Bio-industries et Traitement des Eaux	Session 2005
EP 1 Etude fonctionnelle d'un procédé de production et/ou de traitement Dossier Ressources	Page 3 sur 17

1. Première partie : Production d'eau de service

Mise en situation : L'eau de service participe à la purification de la glycine en intervenant :

- dans la fabrication de vapeur d'eau sous pression dans une chaudière.
- comme eau de refroidissement (condenseur, cristalliseur).

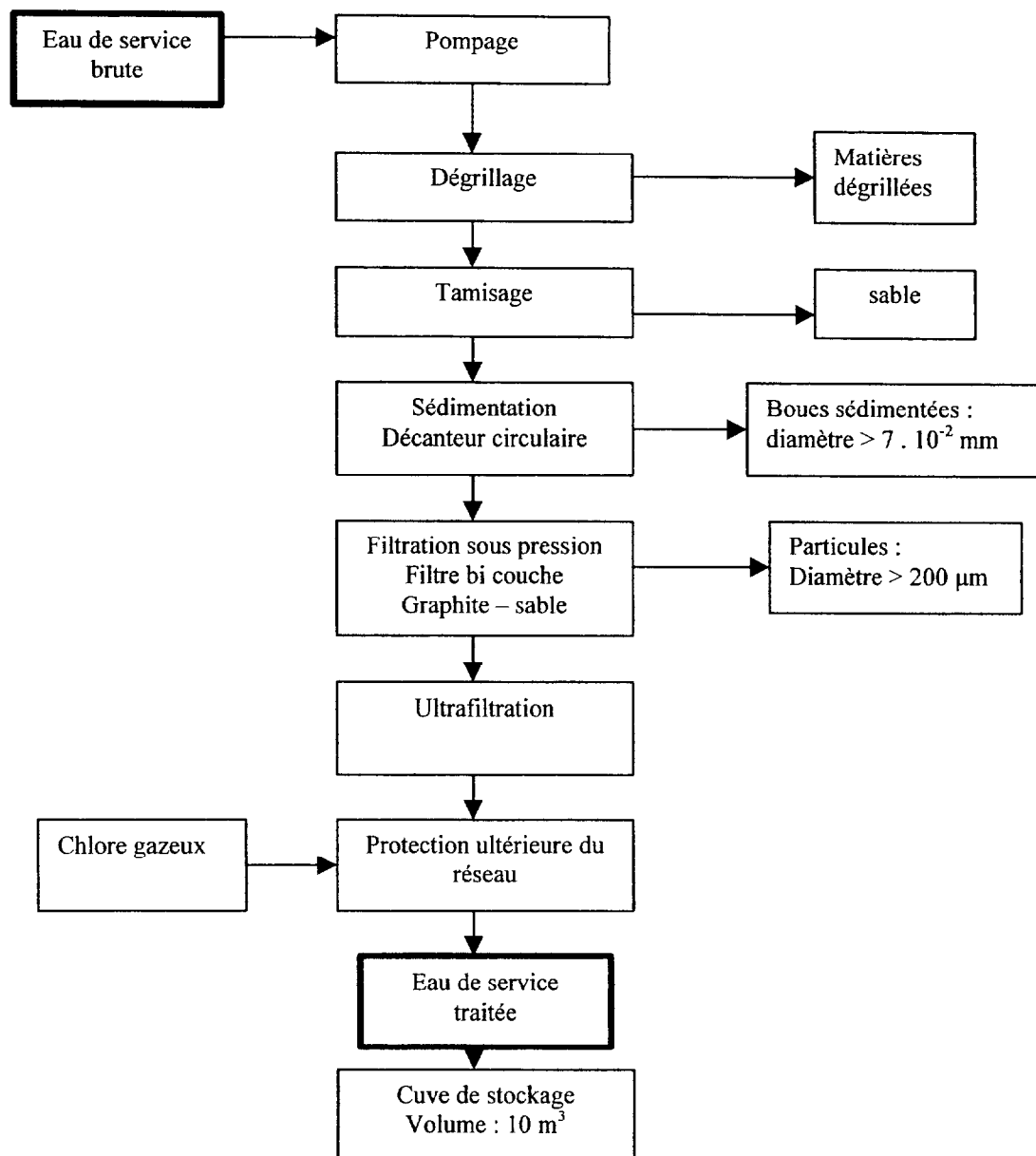
Pour des raisons de proximité et économiques, cette eau de service est prélevée par captage dans une rivière puis par pompage par pompe centrifuge pour alimenter l'usine.

- Débit : **80 L/h**
- Hauteur géométrique d'aspiration de la pompe : **3 m**
- Hauteur géométrique de refoulement de la pompe : **20 m**.
- Pertes de charge linéaires : **0,5 cm/m** \longrightarrow **$5 \cdot 10^{-3}$ m/m**
- Pertes de charge singulières en aspiration et refoulement : **1,5 m**.

Pour des raisons sanitaires, cette eau de service doit avoir une qualité stable, comparable à une eau de consommation humaine.

En conséquence, elle subit des traitements successifs selon le schéma de principe suivant :

BEP Métiers des Industries Chimiques, Bio-industries et Traitement des Eaux	Session 2005
EP 1 Etude fonctionnelle d'un procédé de production et/ou de traitement Dossier Ressources	Page 4 sur 17



- **Sédimentation** : décanteur circulaire : Diamètre du décanteur : **400 mm**, hauteur du décanteur : **1,3 m**. Le décanteur retient des particules grenues de diamètre supérieur à **$7 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$** , constituant des boues sédimentées. Masse volumique des boues sédimentées : **$1,12 \text{ kg/dm}^3$** . Masse volumique de l'eau de service sédimentée : **1000 kg/m^3** . Viscosité dynamique de l'eau de service brute : **$1,05 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$** . **$g : 9,81 \text{ m.s}^{-2}$** .

- **Ultrafiltration** : l'unité d'ultrafiltration est composée de deux modules, chacun fonctionnant en alternance. Chaque module est composé de fibres cellulosiques hydrophiles creuses, poreuses.

- Diamètre de la fibre : **0,5 mm**
- Diamètre des pores : **$10^{-2} \mu\text{m}$**
- Seuil de coupure : **$10^{-2} \mu\text{m}$**

2. Deuxième partie : Purification de la glycine

A - UN MEDICAMENT : ASPEGIC 500 mg



Composition de l'Aspegic 500 mg: POUR UN SACHET DOSE DE 1023 mg

Principes actifs (molécules responsables de ses propriétés thérapeutiques)

- ACETYLSALICYLATE DE LYSINE 0.9 g
Correspondant à **500 mg d'acide acétylsalicylique**.

Principes non-actifs

- GLYCINE : excipient
- AROME MANDARINE : excipient
- GLYCYRRHIZINATE D'AMMONIUM : excipient

PRINCIPE ACTIF + EXCIPIENTS = MEDICAMENT

Les fonctions des excipients inertes vis à vis du principe actif et de l'organisme sont de :

- amener la mise en forme du principe actif pour le rendre administrable ;
- moduler la libération du principe actif dans l'organisme ;
- véhiculer le médicament jusqu'au site d'absorption ;
- améliorer la conservation ;
- améliorer le goût du médicament administré par voie orale ;
- répondre aux besoins techniques de fabrication.

B - SYNTHÈSE DE LA GLYCINE

La synthèse de la glycine n'utilise pas de réactifs dangereux. Elle peut être mise en œuvre dans des réacteurs industriels.

Cette réaction donne alors un rendement d'environ 93 % pour la glycine, le pH de réaction est d'environ 5,3 ; la température de 75,2 °C et un temps de réaction inférieur à 2 h ; le pH sera ajusté à 7 en fin de réaction par addition d'ammoniaque. Les réactifs sont introduits dans le réacteur à l'aide de pompes volumétriques. Du méthanol sera ajouté afin de solubiliser les composés secondaires éventuellement formés. Afin d'être purifiée, La glycine sera récupérée par cristallisation puis filtrée.

C - PURIFICATION DE LA GLYCINE

La glycine en solution aqueuse est purifiée par cristallisation. La solution de glycine subit une évaporation suivie du refroidissement du concentrat. Cette purification est effectuée en discontinu. La cristallisation discontinue est extrêmement répandue pour sa simplicité de mise en œuvre. Cependant la qualité finale des cristaux est difficile à contrôler.

1) Evaporation

La solution de glycine est introduite dans l'**évaporateur**. L'évaporation se poursuit jusqu'à l'élimination de la quantité de solvant nécessaire pour obtenir une solution saturée. L'évaporation s'effectue à température constante. La solution est chauffée grâce à la double enveloppe de l'évaporateur dans laquelle circule la *vapeur d'eau* sous pression. La vapeur d'eau est entièrement condensée dans la double enveloppe. L'évaporation produit le concentrat qui sera dirigé vers le cristalliseur et l'évaporat qui sera éliminé.

2) Cristallisation

Dès que la quantité de solvant à évaporer et que la température de consigne du cristalliseur sont atteintes, l'agitation du cristalliseur est mise en route.

L'évaporation est alors arrêtée et le concentrat est vidangé dans le **cristalliseur agité**.

La double enveloppe du cristalliseur est alimentée pendant toute la cristallisation par de *l'eau de refroidissement* pour permettre le refroidissement du concentrat.

3) Filtration

Lorsque la température finale de cristallisation est atteinte ; le mélange est vidangé et **filtré** sous pression réduite. Le filtrat est récupéré et stocké.

4) Lavage du gâteau

Le gâteau obtenu est **lavé** avec une petite quantité de *méthanol*. L'effluent de lavage est également récupéré et stocké avec le filtrat.

5) Séchage des cristaux

Les cristaux de glycine sont **séchés** avant d'être utilisés.

BEP Métiers des Industries Chimiques, Bio-industries et Traitement des Eaux	Session 2005
EP 1 Etude fonctionnelle d'un procédé de production et/ou de traitement Dossier Ressources	Page 7 sur 17

6) Condensation de l'évaporat

L'évaporat récupéré dans l'étape d'évaporation est condensé. La **condensation** s'effectue dans un condenseur alimenté en *eau de refroidissement*. Le condensat est ensuite stocké dans un réservoir (non représenté).

D - CONTROLE DES CRISTAUX DE GLYCINE

- Une analyse granulométrique des cristaux est réalisée par la méthode du tamisage.
- La pureté bactériologique des cristaux est également contrôlée.

E - MISE EN SITUATION : Etude de cas :

Pour fabriquer l'Aspégic 500 mg, le laboratoire pharmaceutique SYNTHELABO reçoit **4 kg d'une solution aqueuse de glycine**.

Le titre massique de la glycine entrante dans l'évaporateur est de **20 %**.

La température d'évaporation est à de **60 °C**.

La quantité d'eau évaporée est de **1,4 kg**.

La durée de l'évaporation est de **1 heure**.

La chaleur latente de vaporisation de l'eau est de **44 kJ/mol**.

L'agitation du cristalliseur est réglée à **150 tr.min⁻¹**.

La masse de **gâteau** obtenue est de **300 g**.

La température de **séchage** des cristaux est de **80 °C**.

87% des cristaux recueillis ont une taille de **0,45 mm**.

Le **condenseur E1** est alimenté avec un débit d'eau de refroidissement de **80 kg.h⁻¹**.

L'**écart de température** entre l'entrée et la sortie de l'eau de refroidissement du condenseur est maintenu à **10 °C** durant l'évaporation.

La capacité thermique de l'eau liquide est de **4.18 kJ / kg.K**

L'eau de service provient de la cuve de stockage de **10 m³**. Elle alimente le **condenseur**, la **double enveloppe du cristalliseur**, la chaudière et sert pour le lavage des appareils.

La vapeur d'eau sous pression est produite par une chaudière à tubes de fumée.

BEP Métiers des Industries Chimiques, Bio-industries et Traitement des Eaux	Session 2005
EP 1 Etude fonctionnelle d'un procédé de production et/ou de traitement Dossier Ressources	Page 8 sur 17

3. Troisième partie : Régulation instrumentation

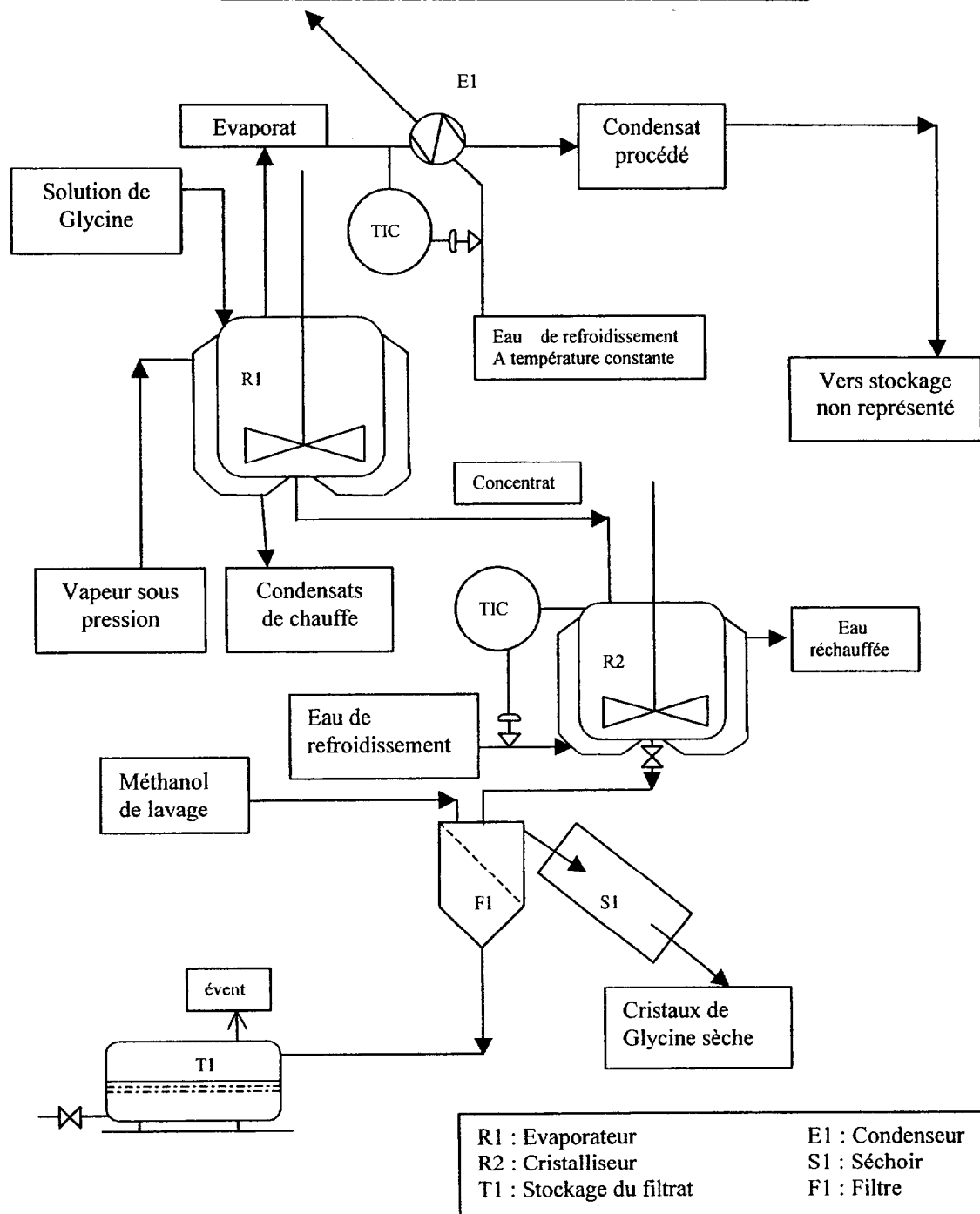
Le cristalliseur permet de refroidir le concentrat ; la **température de refroidissement** est régulée. Cette régulation fera l'objet de votre étude (voir dossier ressource).

4. Quatrième partie : Maintenance préventive

Dans le cadre de la régulation de ce cristalliseur, une **vanne pneumatique régule le débit d'eau de refroidissement**. Le fonctionnement de cette vanne pneumatique sera étudié (voir dossier ressource).

BEP Métiers des Industries Chimiques, Bio-industries et Traitement des Eaux	Session 2005
EP 1 Etude fonctionnelle d'un procédé de production et/ou de traitement Dossier Ressources	Page 9 sur 17

ANNEXE 1 : SCHEMA DE PROCEDE DE PURIFICATION DE LA GLYCINE



Annexe 2 : CARACTÉRISTIQUES DE LA GLYCINE

- La glycine est un acide 2-aminoéthanoïque ou acide aminoacétique ou glycoColle.
- Formule semi développée de la glycine : $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$
- Température de fusion en : 262 °C
- La glycine est insoluble dans le méthanol.
- La glycine est peu soluble dans l'eau.
- La glycine est soluble dans une solution aqueuse basique.
- Densité de la glycine : 1,6

BEP Métiers des Industries Chimiques, Bio-industries et Traitement des Eaux	Session 2005
EP 1 Etude fonctionnelle d'un procédé de production et/ou de traitement Dossier Ressources	Page 11 sur 17

Annexe 3 : Tableau des températures de solubilité et de sursaturation de la glycine

W en % Titre massique de la glycine en solution	Tsat en °C Température de saturation	Tsursat en °C Température de sursaturation
13,9	8,3	
14,6	10,2	
15,3		3,4
16,6	16,8	
16,7		6,8
17,9	20,8	
18,7	24,6	12,2
20,0		16,9
20,2	26,7	
21,9	32,7	20,0
23,1		26,0
24,1	40,0	29,6
25,7	45,0	35,9
26,5	47,6	40,0
28,9	53,2	46,7
31,0		51,5
33,6	69,3	62,2
35,5		67,0
36,4	81,3	73,4

Annexe 4 : FORMULAIRE

Hauteur géométrique totale : Hauteur géométrique d'aspiration + Hauteur géométrique de refoulement

Hauteur manométrique totale : Hauteur géométrique totale + Perte de charges

Pertes de charge linéaires dans une canalisation (m) :

Perte de charge linéaire par mètre de canalisation (m/m) x Longueur de la canalisation (m)

Titre d'une solution (en pourcentage) :

$$W = \frac{\text{Masse de réactif}}{\text{Masse de solution}} \times 100$$

▪ **Vitesse de chute des particules dans un décanteur (m/s)** :

$$V_m = \frac{g D^2 (\rho_1 - \rho_2)}{18 \mu} \quad (D \text{ en m } , \rho_1 , \rho_2 \text{ en kg/m}^3)$$

• **Vitesse ascensionnelle (m/h)** :

$$V_a = \frac{Q}{S_h} \quad (Q \text{ en m}^3/\text{h} , S_h \text{ en m}^2)$$

• **Flux thermique lors d'un changement de température (kJ/h)**

$$\phi = qm \cdot C_p \cdot \Delta t$$

• **Flux thermique lors d'une vaporisation (kJ/h)**

$$\phi = qm \cdot L_v$$

• **Masses molaires**

$$M_C = 12 \text{ g/mol}$$

$$M_H = 1 \text{ g/mol}$$

$$M_O = 16 \text{ g/mol}$$

$$M_N = 14 \text{ g/mol}$$

• **rendement (en %)**

$$H = \frac{\text{Masse de produit obtenu}}{\text{Masse de produit introduit}} \times 100$$

Chlore

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS (M.T. Brondeau, T. Clavel, M. Falcy, D. Jargot, J.C. Protois, M. Reynier, O. Schneider)

Cl₂

Numéro CAS

N° 7782-50-5

Numéros CEE

Index N° 017-001-00-7

EINECS N° 231-959-5

CARACTERISTIQUES

Utilisation

- Matière première pour la synthèse de nombreux composés organiques et minéraux.

- Agent de blanchiment en papeterie.

- Agent de désinfection et de stérilisation (traitement des eaux).

Le chlore est également susceptible de se dégager lors d'opérations industrielles telles que l'oxydation du chlorure d'hydrogène ou la pyrolyse de composés chlorés.

Propriétés physiques [1 à 7]

A température ambiante et pression atmosphérique, le chlore est un gaz de couleur jaune verdâtre, plus lourd que l'air, d'odeur piquante et suffocante, perceptible à moins de 1 ppm. Il est vendu liquéfié sous sa propre pression de vapeur saturante.

Le chlore est faiblement soluble dans l'eau (0,7 g/100 ml à 20 °C).

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 70,91

Point d'ébullition : - 34 °C à 101 kPa

Point de fusion : - 101 °C à 101 kPa

Point critique : 144 °C à 7710 kPa

Point triple : - 101 °C à 1,4 kPa

Densité du gaz (air = 1) : 2,49

Masse volumique du liquide : 1,405 g/cm³ à 20 °C et 569 kPa (pression saturante)

Tensions de vapeur :

569 kPa à 20 °C

1 340 kPa à 50 °C

A 25 °C et 101 kPa, 1 ppm = 3 mg/m³

Propriétés chimiques [1 à 7]

Le chlore est un produit oxydant très réactif. Il réagit avec l'eau ou en présence d'humidité, avec formation des acides chlorhydrique et hypochloreux.

Les mélanges de chlore avec l'hydrogène, l'acétylène, l'éthane, l'éthylène et l'ammoniac peuvent exploser sous l'action d'une étincelle, de la lumière ou de certains catalyseurs.

Le produit réagit violemment (jusqu'à l'inflammation et l'explosion) avec de nombreux composés organiques, ainsi qu'avec le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et les métaux finement divisés.

Il existe également un risque d'inflammation violente lorsqu'il est en contact avec les graisses, les huiles et les silicones.

A température inférieure à 120 °C, le *chlore anhydre* n'agit pas sur les métaux et les alliages courants (il attaque en revanche le titane qui s'enflamme spontanément). Le *chlore humide* corrode la plupart des métaux dès la température ambiante (à l'exception du titane et du tantale).



Récipients de stockage

Le stockage du chlore liquéfié s'effectue généralement dans des récipients en acier. Le chlorure de polyvinyle (à basse pression et basse température) et les polymères fluorés (à haute température) peuvent également être utilisés.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

Quelle que soit la méthode utilisée, certaines substances, en particulier les oxydants, peuvent interférer (brome, dioxyde de chlore, chlorure d'hydrogène, sulfure d'hydrogène).

- Tubes colorimétriques à réponse instantanée : Draeger 0,2/a, 0,3/b, Gastec 8La et 8M, MSA PR 801.

	
CHLORE	
R 23	- Toxique par inhalation.
R 36/37/38	- Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
R 50	- Très toxique pour les organismes aquatiques.
S 9	- Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.
S 45	- En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
S 61	- Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales / la fiche de données de sécurité.
231-959-5	- Étiquetage CEE.

- Tubes colorimétriques longue durée : Draeger 1/a-L (prélèvement par pompe autonome) et Gastec-Dositube (prélèvement passif de 8 à 10 heures).

- Appareils à défilement de bande de papier en cassette spécifique chlore (type Autostep).

- Appareils à cellule électrochimique, plutôt utilisés en alarme.

- Prélèvement par pompage dans une solution d'acide sulfamique à travers un verre fritté, réaction avec l'iodure de potassium et dosage de l'iode formé par électrode spécifique [8].

- Prélèvement sur membrane d'argent protégée d'un préfiltre en Téflon, désorption par le thiosulfate de sodium, dosage des ions chlorure par chromatographie ionique [9].

- Prélèvement sur filtre de fibres de quartz imprégné de carbonate de sodium et d'anhydride arsénieux, extraction à l'eau puis dosage des ions chlorure par chromatographie ionique.

RISQUES

Risque d'incendie

Le chlore est un gaz ininflammable mais, du fait de sa grande réactivité vis-à-vis de nombreux produits organiques et minéraux, il peut être à l'origine d'explosions et d'incendies.

En cas d'incendie où serait impliqué le chlore, faire évacuer rapidement les locaux, ne laisser intervenir que des personnes spécialisées dotées d'un équipement complet de protection ; refroidir par arrosage à l'eau les récipients exposés au feu en évitant le contact direct de l'eau avec le produit.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

Aucune information n'est actuellement disponible sur la toxicocinétique du chlore inhalé. Une étude du devenir de solutions aqueuses de plusieurs composés radio-marqués de chlore (monochloramine, hypochlorite, chlorure de sodium) chez le rat indique qu'ils sont métabolisés en ions chlorure (Cl⁻). Ces ions sont distribués, par ordre décroissant, dans le plasma, le sang total, les cellules sanguines, les testicules, les reins, le poumon, l'estomac et la moelle osseuse. Aucun des composés n'est totalement éliminé en 72 à 120 h [10].

Mode d'action

Le chlore possède une forte capacité d'oxydation qui se traduit par une déshydroxygénation de l'eau des tissus. Celle-ci provoque une libération d'oxygène naissant, qui produit la plupart des lésions tissulaires, et d'acide chlorhydrique, qui en augmente l'effet. L'acide chlorhydrique est aussi rapidement transformé dans l'organisme en acide hypochloreux (HOCl), qui perméabilise les membranes cellulaires et réagit avec les protéines cellulaires pour

former des chloramines. Ces dernières détruisent la structure cellulaire, induisant lésions corrosives et œdèmes [11].

Toxicité expérimentale

Aiguë

Le chlore est un irritant sévère des yeux, du nez, de la gorge et du tractus respiratoire.

La CL50 est de 414 ppm chez le rat, 256 ppm chez la souris et 650 ppm chez le chien pour une inhalation de 30 min [10]. Les animaux meurent essentiellement entre le 5^e et le 30^e jour [12].

Une exposition à des concentrations non létales de chlore entraîne, chez la souris et le rat, une baisse de la prise de poids et une irritation oculaire et respiratoire. Le chlore est un irritant sensoriel capable de stimuler les terminaisons trigéminales de l'œil et des muqueuses du tractus respiratoire provoquant une baisse de la fréquence respiratoire [13]. La réponse maximale est atteinte en 45 à 60 min chez la souris ; elle n'est pas modifiée si l'exposition est prolongée à 120 min [14]. La concentration de chlore induisant une diminution de fréquence respiratoire de 50 % (RD50) est d'environ 10 ppm pour une exposition de 10 min chez le rat et la souris [15]. La RD50 est de 3,5 ppm pour une exposition de 60 min chez la souris [14]. Après arrêt de l'exposition, la récupération est rapide. Les vérifications effectuées 30 min après des expositions allant jusqu'à 5 ppm et 24 h après une exposition à 8,8 ppm, indiquent une récupération totale [14]. Une tolérance à l'irritation respiratoire est induite chez le rat par une préexposition de 1 à 10 jours au chlore ; elle est fonction de la dose et du temps de prétraitement. Une tolérance croisée a été montrée avec d'autres irritants respiratoires, notamment le formaldéhyde [15].

Des rats et des souris exposés à des concentrations équivalentes à la RD50 (env. 10 ppm, 6h/j, pendant 1 à 5 jours) présentent des inflammations des voies respiratoires supérieures et inférieures. Elles sont bilatérales et touchent surtout l'épithélium olfactif et respiratoire des fosses nasales. L'altération la plus importante est une érosion et une ulcération, partielle à totale, des cellules sensorielles olfactives. Les lésions histologiques dégénératives et inflammatoires sont principalement localisées au niveau de l'épithélium, des cornets nasaux et maxillaires, avec une perte des cellules ciliées à ce niveau. Les modifications sont moins sévères au niveau du larynx, de la trachée et des poumons [16].

Subchronique et chronique

L'exposition répétée au chlore induit une aggravation de l'inflammation des voies respiratoires qui est fonction de l'espèce, du sexe et de la dose.

Une exposition subchronique entraîne chez le rat (1 et 3 ppm, 6h/j, 5j/sem, pendant 6 sem) une extension de l'inflammation à la sous-muqueuse de la trachée, aux

bronchioles et aux conduits alvéolaires ; une exposition à 9 ppm induit une érosion de l'épithélium de la muqueuse nasale accompagnée d'une hyperplasie épithéliale dans la trachée, les bronchioles et les conduits alvéolaires. Les alvéoles contiennent un taux plus important de sécrétions et de macrophages. L'augmentation de quelques paramètres biologiques est notée : hémocrite et nombre des globules blancs, activité de certaines enzymes sériques révélant des modifications hépatiques, taux sanguin d'urée et densité urinaire avec quelques signes histologiques de lésion dégénérative dans les tubes rénaux proximaux [10].

Des rats et des souris exposés pendant 2 ans (0,4, 1 ou 2,5 ppm, 6h/j, 5j/sem) présentent une baisse de la prise de poids sans modification du temps de survie. Aucun effet n'est observé sur le poids du cerveau, du foie ou des reins, sur les paramètres hématologiques ou cliniques, ou au niveau macroscopique. Les lésions histologiques dégénératives et inflammatoires sont restreintes aux fosses nasales. Les lésions nasales présentent un gradient de sévérité décroissant du rostre nasal au naso-pharynx ; leur sévérité et/ou leur incidence n'est pas toujours fonction de la concentration. Les souris mâles et les rats femelles sont les plus sensibles. Les souris femelles présentent en outre une réponse inflammatoire de l'appareil reproducteur (augmentation dose-dépendante du taux d'abcès ovariens et d'inflammation utérine) [17].

Les rats, du fait de leur respiration uniquement nasale, sont plus sensibles à l'effet irritant du chlore que les singes. Des singes rhésus ont été exposés au chlore pendant 1 an (0,1, 0,5 ou 2,3 ppm, 6 h/j, 5 j/sem). A la concentration de 2,3 ppm, on note chez certains animaux une irritation de la conjonctive ainsi que des lésions focales modérées de l'épithélium des fosses nasales et de la trachée (hyperplasie épithéliale, perte des cellules ciliées). Des effets limités à la muqueuse nasale sont observées aux concentrations inférieures [31].

Cancérogénèse

L'exposition 6h/j, 5j/sem, pendant 2 ans à 0,4, 1 ou 2,5 ppm de chlore (99,7 % de pureté) n'induit pas l'apparition de néoplasme chez la souris ou le rat, mâle ou femelle [17].

Effets sur la reproduction

La seule étude menée par inhalation est très ancienne. Des lapins ont été exposés à 0,7 ou 1,7 ppm pendant 9 mois ; des fœtus en cours de résorption ont été observés chez 2 animaux sur 6. Cette étude a été effectuée sur un nombre d'animaux trop restreint pour pouvoir conclure [18].

Toxicité chez l'homme

Aiguë [19, 21 à 24, 26]

Les expositions à de faibles doses (< 15 ppm) entraînent une irritation des muqueuses nasale, oculaire et pharyngée sans conséquence clinique.

BEP Métiers des Industries Chimiques, Bio-industries et Traitement des Eaux	Session 2005
EP 1 Etude fonctionnelle d'un procédé de production et/ou de traitement Dossier Ressources	Page 15 sur 17

Des concentrations supérieures (> 30 ppm) entraînent immédiatement des sensations de brûlure et des douleurs au niveau des muqueuses oculaires (larmoiements), des voies respiratoires (toux, rhinorrhée) et buccales (hypersialorrhée). Il s'y associe des signes généraux comme une sensation de suffocation avec anxiété, une douleur ou brûlure retrosternale, des céphalées et des douleurs abdominales avec nausées et vomissements.

Dans les cas sévères, on observe une détresse respiratoire, une cyanose et des crachats hémoptoïques. La survenue d'un bronchospasme réactionnel est possible.

En cas d'exposition plus importante, la complication principale est l'œdème aigu du poumon, parfois immédiat, classiquement retardé. Des complications infectieuses : broncho-pneumonie, abcès du poumon, peuvent survenir.

Après traitement approprié, l'évolution favorable peut être sans séquelles. Il persiste cependant la plupart du temps des anomalies fonctionnelles respiratoires associant une diminution de la capacité vitale et de la capacité de diffusion. Des broncho-pneumopathies chroniques obstructives, une fibrose ou de l'asthme ont été également décrits à la suite d'accidents.

Chez l'homme, on estime que la concentration létale minimale s'élève à 430 ppm pour une exposition dépassant 30 min et une exposition à 1 000 ppm est rapidement fatale.

Chronique [20, 24]

L'exposition prolongée au chlore induit essentiellement des effets liés à ses propriétés irritantes. Il s'agit d'acné chlorée, de conjonctivite, kératite et bléphanite, d'érosion de l'émail et de la dentine (rôle de l'acide chlorhydrique), d'anorexie, pyrosis, nausée et vomissement. On peut également observer des troubles généraux : amaigrissement, anémie, céphalées et vertige. Les effets les plus importants surviennent au niveau pulmonaire avec des signes respiratoires à type de bronchite chronique.

Cancérogénèse

Le chlore n'est pas actuellement considéré comme un cancérigène professionnel.

Son utilisation comme désinfectant de l'eau de boisson entraîne la formation de dérivés comme les trihalométhanes, qui sont potentiellement cancérigènes. En 1991, le CIRC a classé les eaux de boisson chlorées dans le groupe 3 (agent qui ne peut être classé du point de vue de sa cancérogénicité pour l'homme) [29].

Depuis 1992, certaines publications indiquent une association entre l'utilisation d'eaux chlorées et certains cancers (rectum, vessie) [25, 27, 28].

Valeur limite d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé à 1 ppm, soit 3 mg/m³, la valeur limite d'exposition (VLE) indicative qui peut être admise dans l'air des locaux de travail pour le chlore.

REGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1° Règles générales de prévention du risque chimique

– 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° Valeur limite d'exposition

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

4° 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.).

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° Surveillance médicale

– Arrêté du 11 juillet 1977 (J.O. du 24 juillet 1977) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale (travaux comportant la préparation, l'emploi, la manipulation ou l'exposition au chlore) et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au J.O.).

7° Classification et étiquetage

a) du chlore pur :

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

Toxique R 23 ; Irritant R 36/37/38

• 22^e ATP de la directive 67/548/CEE prévoit en outre :

Dangereux pour l'environnement R 50.

b) des préparations contenant du chlore :

• arrêté du 21 février 1990 modifié (J.O. du 24 mars 1990).

8° Travaux interdits

– Article R. 234-20 du Code du travail concernant les travaux interdits aux travailleurs de moins de 18 ans (production et emploi du chlore pour la fabrication des hypochlorites et le blanchiment de la pâte à papier et de la cellulose).

– Arrêté du 8 octobre 1990 (J.O. du 9 novembre 1990) fixant la liste des travaux pour lesquels il ne peut être fait appel aux salariés sous contrat de travail à durée déterminée ou aux salariés des entreprises de travail temporaire (travaux exposant au chlore) et circulaire du 26 novembre 1990 (non parue au J.O.).

9° Entreprises extérieures

– Arrêté du 19 mars 1993 (J.O. du 27 mars 1993) pris en application de l'article R. 237-8 du Code du travail, fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Protection de l'environnement

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

– n° 1137, fabrication industrielle ;

– n° 1138, emploi ou stockage ;

– circulaires du 24 juillet 1972 et du 28 juillet 1977 relatives aux dépôts de chlore liquéfié ;

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

Protection de la population

Décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines 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° ci-dessus) ;

– cession réglementée.

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

1° Transport national et international (route, chemin de fer)

– RTMDR et F, ADR et RID.

Le chlore doit être déclaré : 1017 chlore

• Classe : 2 • Code danger : 266
• Chiffre/lettre : 3^{at} • Code matière : 1017
• Etiquette : 6.1 et 8

2° Transport par air

– IATA.

3° Transport

– IMDG.

RECOMMANDATIONS

I. Au point de vue technique

Stockage

• Stocker le chlore à l'air libre ou dans des locaux spéciaux, secs et frais, à l'abri de l'humidité et de toute source de chaleur et à l'écart des matières combustibles et des autres produits chimiques. Le sol de ces locaux sera imperméable et disposé de façon à constituer une cuvette de rétention.

BEP Métiers des Industries Chimiques, Bio-industries et Traitement des Eaux	Session 2005
EP 1 Etude fonctionnelle d'un procédé de production et/ou de traitement Dossier Ressources	Page 16 sur 17

- Prévoir une surveillance continue du dépôt (ou un système de détection du chlore relié à une alarme), ainsi qu'un dispositif d'aspiration du gaz aussitôt mis en service en cas de fuite et associé à une installation d'absorption.

- Prévoir un équipement électrique anti-corrosion.

- Inspecter régulièrement l'état et la fermeture des récipients qui devront être correctement étiquetés.

- Ne jamais porter le métal des récipients à une température supérieure à 50 °C.

- Prévoir, à proximité et à l'extérieur des locaux, des équipements de protection respiratoire autonomes isolants.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où est manipulé le chlore. En outre :

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

- Effectuer en appareil clos ou sous hotte toute opération susceptible de dégager du chlore. Prévoir une aspiration du gaz à sa source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée à caractère exceptionnel et pour les interventions d'urgence.

- Procéder à des contrôles fréquents et réguliers de la teneur en chlore de l'atmosphère ou, mieux, à un contrôle permanent complété par un système d'alarme automatique.

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

- Pour la manutention et l'utilisation des récipients contenant du chlore, se conformer strictement aux indications données par le fabricant et aux prescriptions habituelles aux gaz liquéfiés.

- N'utiliser que des installations technologiquement adaptées, exemples de matériaux susceptibles de réagir avec le chlore. Ne graisser qu'avec des lubrifiants spéciaux (chlorofluorés). Soumettre les installations à un entretien préventif régulier, axé notamment sur l'étanchéité.

- Ne pas procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant, ou ayant contenu, du chlore sans prendre les précautions d'usage [30].

- Eviter les rejets de chlore dans l'environnement.

- En cas de fuite, évacuer le personnel et ne laisser intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection adapté. Ne jamais arroser un récipient qui fuit. Arrêter la fuite et ventiler. Si la fuite ne peut être stoppée, aspirer si possible les émanations vers une installation de neutralisation alcaline (soude) puis réductrice (thiosulfate ou bicarbonate de sodium).

- Dans tous les cas, éliminer les déchets et les bouteilles endommagées dans les conditions prévues par la réglementation.

II. Au point de vue médical

- A l'embauchage, rechercher les sujets atteints d'affections respiratoires ou cutanées chroniques.

- Lors des examens systématiques, vérifier l'absence de signes d'intolérance (irritation cutanée, oculaire ou respiratoire). Des épreuves fonctionnelles respiratoires ou une radiographie pulmonaire pourront être réalisées périodiquement.

- En cas d'inhalation, retirer la victime de la zone contaminée, l'allonger et la mettre au repos. Les secouristes devront se prémunir contre tout risque d'intoxication. Une atteinte pulmonaire retardée pouvant survenir, le sujet sera hospitalisé.

- En cas de projection cutanée de chlore liquide, retirer les vêtements souillés et laver immédiatement et abondamment, au moins 15 min avec de l'eau. Du fait de la survenue rapide de brûlures cutanées, montrer à un médecin pour traitement symptomatique éventuel.

- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment, au moins 15 min avec de l'eau. Consulter un spécialiste.

Bibliographie

1. Chlore. In : L'air liquide, Encyclopédie des gaz. New York, Elsevier, 1976, pp. 779-786.
2. KIRK-OTHEMER - Encyclopedia of chemical technology, 4^e éd. New York, John Wiley and Sons, 1992, vol. 1, pp. 995-1004.
3. SAX'S dangerous properties of industrial materials, 9^e éd. New York, Van Nostrand Reinhold, 1996, pp. 718-719.
4. Chlore - Fiche de données de sécurité. Courbevoie, Rhône-Poulenc Chimie, 1995.
5. Chlore - Fiche de données de sécurité. Loos, Produits Chimiques de Loos (PCL), 1993.
6. Chlore - Fiche de données de sécurité. Puteaux, Elf Atochem, 1995.
7. Chlorine - Chemical safety data sheets. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1991, vol. 4a, pp. 133-138.
8. OSHA Analytical methods manual, 2^e éd. Salt Lake City, OSHA, 1991, Part 2, vol. 1, méthode ID 101.
9. NIOSH Manual of Analytical Methods, 4^e éd. Cincinnati, NIOSH, 1994, méthode 6011.
10. Report of an expert panel - Interpretive review of potential adverse effects of chlorinated organic chemicals on human health and environment. Chapter 2 : chlorine. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1994, 20, 1, part 2, pp. S69-S125.
11. PERRY W.G., SMITH F.A., KENT M.B. - The halogens. Chlorine, Cl₂. In : Patty's industrial hygiene and toxicology, 4^e éd. New York, John Wiley and Sons, 1993, vol. II F, pp. 4482-4505.
12. BITRON M.D., AHARONSON E.F. - Delayed mortality of mice following inhalation of acute doses of CH₂O, SO₂, Cl₂ and Br₂. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1978, 39, 2, pp. 129-138.
13. BARROW C.S. et coll. - Comparison of the sensory irritation response in mice to chlorine and hydrogen chloride. *Archives of Environmental Health*, 1977, 31, pp. 68-76.
14. GAGNAIRE F. et coll. - Comparison of the sensory irritation response in mice to chlorine and nitrogen trichloride. *Journal of Applied Toxicology*, 1994, 14, 6, pp. 405-409.
15. CHANG J.C., BARROWS C.S. - Sensory irritation tolerance and cross-tolerance in F344 rats exposed to chlorine or formaldehyde gas. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1984, 76, 2, pp. 319-327.
16. JIANG X.Z., BUCKLEY L.A., MORGAN K.T. - Pathology of toxic responses to the RD₅₀ concentration of chlorine gas in the nasal passage of rats and mice. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1983, 71, 2, pp. 225-236.
17. WOLF D.C. et coll. - Two-year inhalation exposure of female and male B6C3F1 mice and F344 rats to chlorine gas induces lesions confined to the nose. *Fundamental and Applied Toxicology*, 1995, 24, 1, pp. 111-131.
18. SKYLANSKAYA R.M., RAPAPORT I.L. - Experimentelle Studien über chronische Vergiftung von Kaninchen mit geringen Chlorkonzentrationen und die Enttückung der Nachkommenschaft der chlorvergifteten Kaninchen. *Naunyn Schmiedeberg's Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, 1935, 177, pp. 276-287.
19. ABHYANKAR A. et coll. - Six-month follow-up of fourteen victims with short-term exposure to chlorine gas. *Journal of the Society of Occupational Medicine*, 1989, 39, 4, pp. 131-132.
20. CENTERWALL B.S. et coll. - Erosion of dental enamel among competitive swimmers at a gas-chlorinated swimming pool. *American Journal of Epidemiology*, 1986, 123, pp. 641-647.
21. CHARAN N.B. et coll. - Effects of accidental chlorine inhalation on pulmonary function. *Western Journal of Medicine*, 1985, 143, 3, pp. 333-336.
22. FLETA J. et coll. - Intoxication of 76 children by chlorine gas. *Human Toxicology*, 1986, 5, 2, pp. 99-100.
23. KENNEDY S.M. et coll. - Lung health consequences of reported accidental chlorine gas exposures among pulp mill workers. *American Review of Respiratory Disease*, 1991, 143, 1, pp. 74-79.
24. LAUWERYS R. - Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3^e éd. Paris, Masson, 1992, pp. 391-393.
25. MAC GEEHIN M.A., REIF J.S. et coll. - Case-control study of bladder cancer and water disinfection methods in Colorado. *American Journal of Epidemiology*, 1993, 138, pp. 492-501.
26. MOORE B.B., SHERMAN M.D. - Chronic reactive airway disease following acute chlorine gas exposure in asymptomatic atopic patient. *Chest*, 1991, 100, 3, pp. 855-856.
27. MORRIS R.D., AUDET A.M. et coll. - Chlorination, chlorination by-products, and cancer : a meta-analysis. *American Journal of Public Health*, 1992, 82, 7, pp. 955-963.
28. MUGHAL F.H. - Chlorination of drinking water and cancer : a review. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 1992, 11, 5-6, pp. 287-292.
29. Chlorinated drinking water. In : IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 52. Lyon, CIRC/IARC, 1991, pp. 45-144.
30. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS.
31. KLONNE D.R. et coll. - One-year inhalation toxicity study of chlorine in the rhesus monkeys (Macaca muletta). *Fundamental and Applied Toxicology*, 1987, 9, pp. 557-572. ■