

# BACCALAUREAT PROFESSIONNEL

## INDUSTRIES DE PROCEDES

### Épreuve E2 :

Etude et Conduite des Opérations Unitaires

Session Juin 2008

## Dossier Ressources

Bac Pro	Spécialité : <b>Industries de procédés</b> .....	Durée : 4H00	Session Juin 2008
	Code Spécialité :.. 0806-IP T.....		
Épreuve : <b>E2 : Etude et Conduite des opérations unitaires</b> .....		Coefficient : 3	Folio : 1/15
..... N° Sujet : .....			

## Raffinage de l'huile

Les huiles végétales sont des corps gras appelés lipides qui sont, au même titre que les glucides et les protides, nécessaires à l'équilibre alimentaire.

Les lipides constituent, en effet, le principal apport d'énergie et sont nécessaires à la constitution des membranes cellulaires et contiennent les vitamines A, D et E liposolubles (solubles et donc présentes uniquement dans les lipides).

Il existe de nombreuses graines végétales capables de produire des huiles telles que le tournesol, le colza, le soja, le germe de maïs et le coton pour n'en citer que quelques unes.

L'huile brute qui va être soumise au raffinage est généralement obtenue en 2 étapes :

- la première est une simple pression mécanique ( broyage ) qui fournit de l'huile brute de pression et des écailles qui sont un résidu solide contenant encore généralement plus de 18 % d'huile.
- la deuxième est une extraction de ces écailles par percolation ou trituration à l'hexane qui produit de l'huile d'extraction et une farine appelée tourteaux qui ne contient plus que 1 % d'huile environ.

Mise à part l'huile d'olives vierge, appréciée pour ces propriétés organoleptiques, l'huile brute n'est pas consommée en l'état. Elle pourrait l'être mais présenterait pour le consommateur un certain nombre d'inconvénients. Son goût, son aspect, son odeur et sa conservation doivent être améliorés. Autrement dit, de nombreux composés indésirables doivent être éliminés pour fournir au consommateur un produit alimentaire sain et correspondant à ses attentes. Il faut donc raffiner l'huile ; il existe différents procédés et de nombreuses façons de les mettre en oeuvre.

### Objet du raffinage chimique de l'huile :

Ce procédé présente la caractéristique d'utiliser la plupart des techniques existantes. L'huile brute contient approximativement 95 à 98 % de triglycérides qui constitueront l'essentiel de l'huile raffinée.

L'huile brute contient des composés indésirables qui ne représentent que 2 à 5 % de la matière première :

- des acides gras libres : qui favorisent les oxydations entraînant un goût prononcé et une instabilité dans le temps ; il provoque des fumées à chaud.
- des phospholipides : qui sont à l'origine de troubles, de dépôts ; ils provoquent des mousses et des brunissements à chaud.
- des métaux (cuivre, fer, magnésium ... ) : qui favorisent les oxydations entraînant un goût prononcé et une instabilité dans le temps.
- des pigments (substances colorantes) : qui occasionnent une variabilité de la couleur selon les régions et la nature des matières premières ( critère qualité pour le consommateur).

- des flaveurs (substances odorantes) : qui sont à l'origine de la variabilité de l'odeur et du goût.
- des composants indésirables issus de la culture des graines (pesticides) et de leur récolte (pierres ... ) ou des procédés de trituration (hexane) : qui peuvent avoir une influence sur l'hygiène alimentaire, la santé et la qualité du produit.

**Les principales étapes du raffinage chimique de l'huile :**

Avant la première étape, l'huile brute passe au travers d'un filtre de manière à stopper les particules solides susceptibles de détériorer les pompes et les centrifugeuses.

- Conditionnement acide : l'huile brute va être réchauffée au travers d'un échangeur à plaques jusque 85 °C puis brassée en réacteur. Les phospholipides non hydratables sont rendus hydratables par contact pendant environ 20 minutes avec de l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) dosé à 0,1 à 0,3% qui casse les liaisons avec les métaux (phosphore, calcium, magnésium ... ).

- La neutralisation : une solution de soude caustique est injectée à l'aide d'une pompe doseuse. La quantité de soude pure utilisée est calculée avec un excès de 5 à 10 % par rapport à la quantité stœchiométrique. C'est cette soude qui va permettre de neutraliser les acides gras présents dans l'huile brute. La réaction provoque une formation de savon et d'eau (réaction de saponification). L'eau de dilution de la soude, de l'acide phosphorique et celle provenant de la réaction de neutralisation hydratent les phospholipides pour former des mucilages qui se mélangent avec les savons pour former les pâtes de neutralisation. Les pâtes de neutralisation sont séparées de l'huile neutre par centrifugation.

- Lavages : les lavages permettent d'éliminer les savons résiduels qui nuisent au process dans les étapes suivantes. On réchauffe l'huile à environ 75°C , puis on injecte environ 5% d'eau chaude à 90°C en laissant en contact pendant 1 à 3'. Les savons sont séparés par centrifugation.

On injecte à nouveau 4 à 7% d'eau chaude dans un mélangeur rapide, les savons restants sont à nouveau séparés par centrifugation.

- Séchage : il a pour objectif d'éviter la présence d'eau qui nuit à l'efficacité des terres utilisées dans les étapes suivantes du process. L'huile est vaporisée à 90°C dans une tour verticale sous vide peu poussé (environ 150 mb abs) pour limiter le chauffage et assurer une vaporisation efficace.

- Décoloration : afin d'éliminer les pigments (Chlorophylle, Carotène) qui sont des catalyseurs d'oxydation et pour donner à l'huile une couleur uniforme quelque soit la nature de l'huile brute, on utilise de la terre décolorante, la bentonite (argile) activée avec de l'acide sulfurique à 0.05 à 0.5% et 90°C , qui absorbera les pigments.

On procède ensuite à une filtration à débit faible pour éviter les colmatages sur des filtres parallèles (un en fonctionnement et l'autre en débatissage pour nettoyage). Le nettoyage des filtres est réalisé à l'azote puis à la vapeur. Les terres ainsi récupérées contiennent plus de 20% de matière grasse, présentent des risques d'inflammation spontanée et doivent être mises en décharge contrôlée.

- Désodorisation : a pour objectif d'éliminer les substances odorantes (flaveurs) afin d'obtenir une qualité organoleptique uniforme.

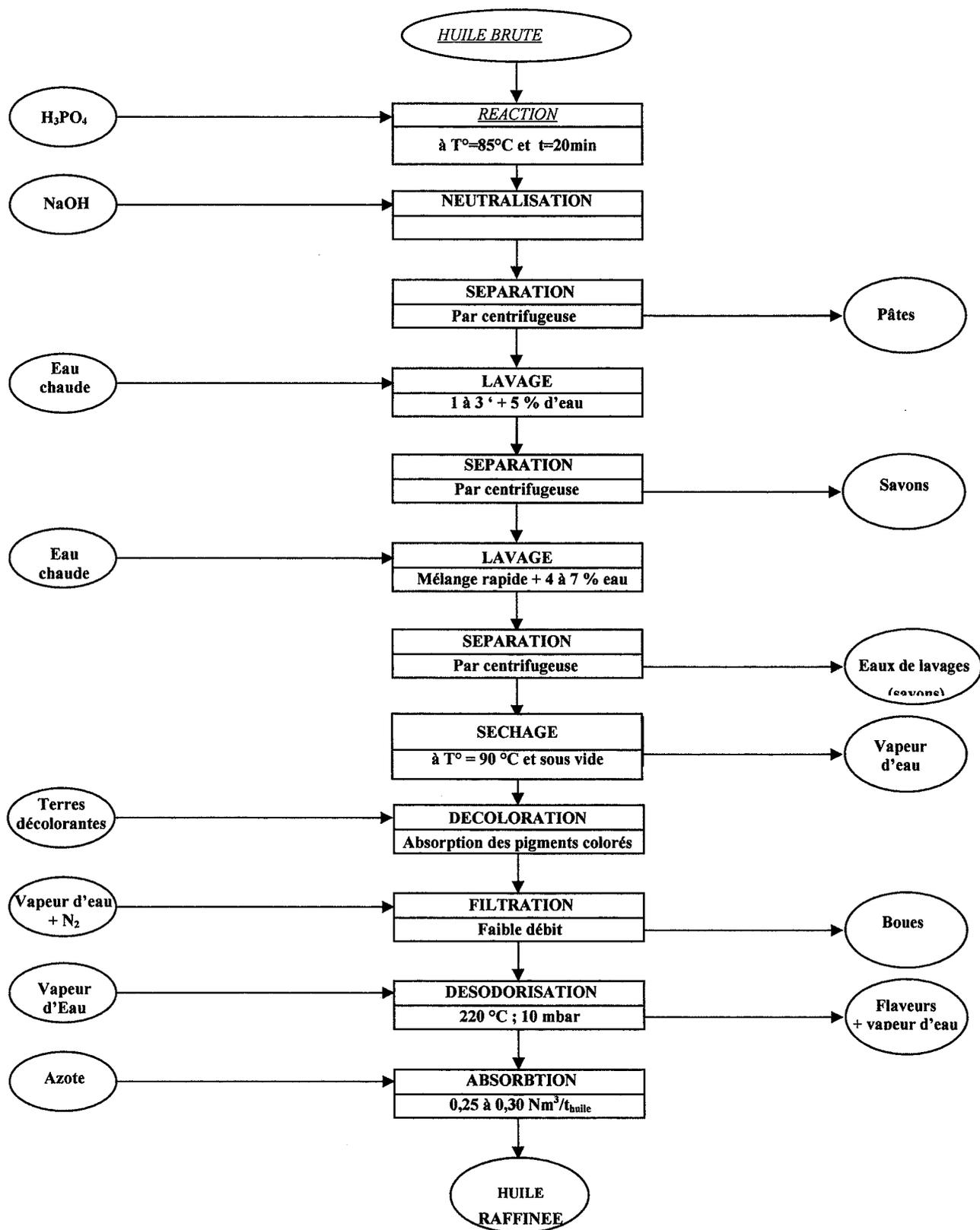
Les flaveurs étant plus volatiles que l'huile, on injecte en continu pendant 1h30 environ 20 kg de vapeur/tonne d'huile à environ 220°C sous vide poussé (10 mbar abs). La température élevée et le vide augmentent les surfaces de contact par dilatation entre les bulles de vapeur et l'huile et favorisent l'entraînement des flaveurs qui se volatilisent plus vite que l'huile.

- Absorption d'azote : a pour objectif de préserver l'huile de toute oxydation (stabilité de l'huile dans le temps) et de collapse (absorption de l'oxygène de l'air par l'huile et création d'un « vide » dans la bouteille dont les flancs se rétrécissent). En effet, lors de la désodorisation, on a enlevé tous les gaz contenus dans l'huile qui ne demande qu'à absorber l'oxygène de l'air.

La quantité d'azote injectée est de l'ordre de 0,25 à 0,30 Nm<sup>3</sup>/Tonne d'huile.

- Conditionnement : l'huile est ensuite acheminée vers l'atelier de conditionnement pour y subir les étapes de remplissage, bouchage et étiquetage.

Schéma de principe



## Régulation

Avant les étapes de conditionnement acide et de neutralisation, l'huile brute va être réchauffée au travers d'un échangeur à plaques jusque 85 °C avant d'être brassée en réacteur. Une régulation de température permet de régler la température de sortie de l'huile brute en agissant sur le débit de fluide caloporteur.

La vanne de régulation a un aspect sécurité FMA.

Le capteur est une sonde Pt100.

### Sonde à résistance :

La résistance utilisée comme élément de mesure est appelée sonde.

Elle est constituée par un fil métallique très fin bobiné sur un support isolant réfractaire ( pyrex ) ; La sonde est placée dans un tube protecteur ( canne thermométrique ).

Elles sont réalisées :

- en platine ( $-200^{\circ}\text{C} < t < +850^{\circ}\text{C}$ ) ; ( 100  $\Omega$  à 0 °C )
- en nickel ( $-60^{\circ}\text{C} < t < +180^{\circ}\text{C}$ ) ; ( 100  $\Omega$  à 20 °C )
- en cuivre ( $-190^{\circ}\text{C} < t < +150^{\circ}\text{C}$ ) ; ( 100  $\Omega$  à 25 °C )

La résistance électrique d'un conducteur métallique croît avec la température et inversement :  $R = f ( t^{\circ} )$

Il sera donc possible de repérer une température en mesurant la résistance d'un conducteur métallique bien défini.

### La sonde en platine ou sonde Pt 100 :

Les sondes thermométriques au platine sont les sondes les plus rencontrées dans le milieu industriel.

La valeur normalisée de la résistance des sondes de platine est de 100  $\Omega$  à 0 °C

Dans une plage de température comprise entre -200 °C et 850 °C, la relation suivante permet de connaître la température d'un fil de platine à moins de 0.1 °C près :

$$R(t) = R_0 [ 1 + A \cdot t + B \cdot t^2 ]$$

avec :

$$A = 3,91 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$
$$B = -5,8 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-2}$$
$$R_0 = 100 \text{ } \Omega$$

## THERMOSONDES A RESISTANCE DE PLATINE

Table Résistance/Température Pt100

Température en °C	Valeur Ohmique de la sonde PT 100									
	IEC 751 :1983 (NFC 43-330, DIN 43760, BS 1904)									
°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	100	100,39	100,78	101,17	101,56	101,95	102,34	102,73	103,12	103,51
10	103,90	104,29	104,68	105,07	105,46	105,85	106,24	106,63	107,02	107,40
20	107,79	108,18	108,57	108,96	109,35	109,73	110,12	110,51	110,90	111,28
30	111,67	112,06	112,45	112,83	113,22	113,61	113,99	114,38	114,77	115,15
40	115,54	115,93	116,31	116,70	117,08	117,47	117,82	118,24	118,62	119,01
50	119,40	119,78	120,16	120,55	120,93	121,32	121,70	122,09	122,47	122,86
60	123,24	123,62	124,01	124,39	124,77	125,16	125,54	125,92	126,31	126,69
70	127,07	127,45	127,84	128,22	128,60	128,98	129,37	129,75	130,13	130,51
80	130,89	131,27	131,66	132,04	132,42	132,80	133,18	133,56	133,94	134,32
90	134,70	135,08	135,46	135,84	136,22	136,60	136,98	137,36	137,74	138,12
100	138,50	138,88	139,26	139,64	140,02	140,39	140,77	141,15	141,53	141,91
110	142,29	142,26	143,04	143,42	143,80	144,17	144,55	144,93	145,31	145,68

### Transfert de chaleur

Avant les étapes de conditionnement acide et de neutralisation, l'huile brute est réchauffée de 20 °C à 85 °C dans un échangeur à plaques par de la vapeur entrant à 110 °C. L'huile est réchauffée par conduction avec de la vapeur d'eau circulant à contre-courant dans l'échangeur. On relève les caractéristiques suivantes au niveau de cet échangeur thermique :

Fluide	Température d'entrée	Température de sortie	Débit
Huile	20 °C	85 °C	13,8 t/h
Vapeur d'eau	110 °C	110 °C (condensats)	1020 kg/h

**Données :**

*Huile brute :*

- Débit :  $q_v = 13,8 \text{ t/h}$
- Masse volumique :  $\rho = 920 \text{ kg/m}^3$
- Capacité thermique massique :  $C_p = 1,7 \text{ kJ/(kg.}^\circ\text{C)}$

*Vapeur d'eau :*

- Débit :  $q_v = 1020 \text{ kg/h}$
- Enthalpie de condensation :  $L_c = H_c = 2245 \text{ kJ/(kg.}^\circ\text{C)}$

**Formulaire :**

*Flux échangé lors d'une variation de température :*

$$\Phi = q_m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

*Flux échangé lors d'une condensation :*

$$\Phi = q_m \cdot L_c \text{ avec } L_c : \text{chaleur latente de condensation}$$

**Séparateur centrifuge**

La séparation de la phase aqueuse et de l'huile neutralisée peut se faire par décantation en raison de la non miscibilité des 2 phases. Cependant pour gagner du temps et avoir une capacité de traitement importante, nous utilisons un séparateur centrifuge qui va permettre de créer un champ de gravité nettement supérieur à la gravité terrestre dans le cas de la décantation. Ce dernier peut se calculer avec la relation suivante donnant le nombre de g (Z) de la centrifugeuse :

$$Z = \frac{r \times 4\pi^2 \times N^2}{g}$$

Avec Z : Nombre de g sans unité.

r : Rayon de la centrifugeuse en m.

N : Vitesse de rotation de la centrifugeuse en tr/s.

g : Accélération de la pesanteur = 9,81 m/s<sup>2</sup>.

Les décanteurs sont optimisés en disposant des lamelles qui permettent de réduire les distance parcourues par les 2 phases. Pour la centrifugation, il en est de même avec la mise en place d'assiettes qui vont favoriser la séparation. Il est important pour que la séparation soit efficace que l'interphase se situe exactement au niveau des orifices des assiettes.

**Données :**

Les séparateurs centrifuges tournent à des vitesses de 8 000 tours/min.

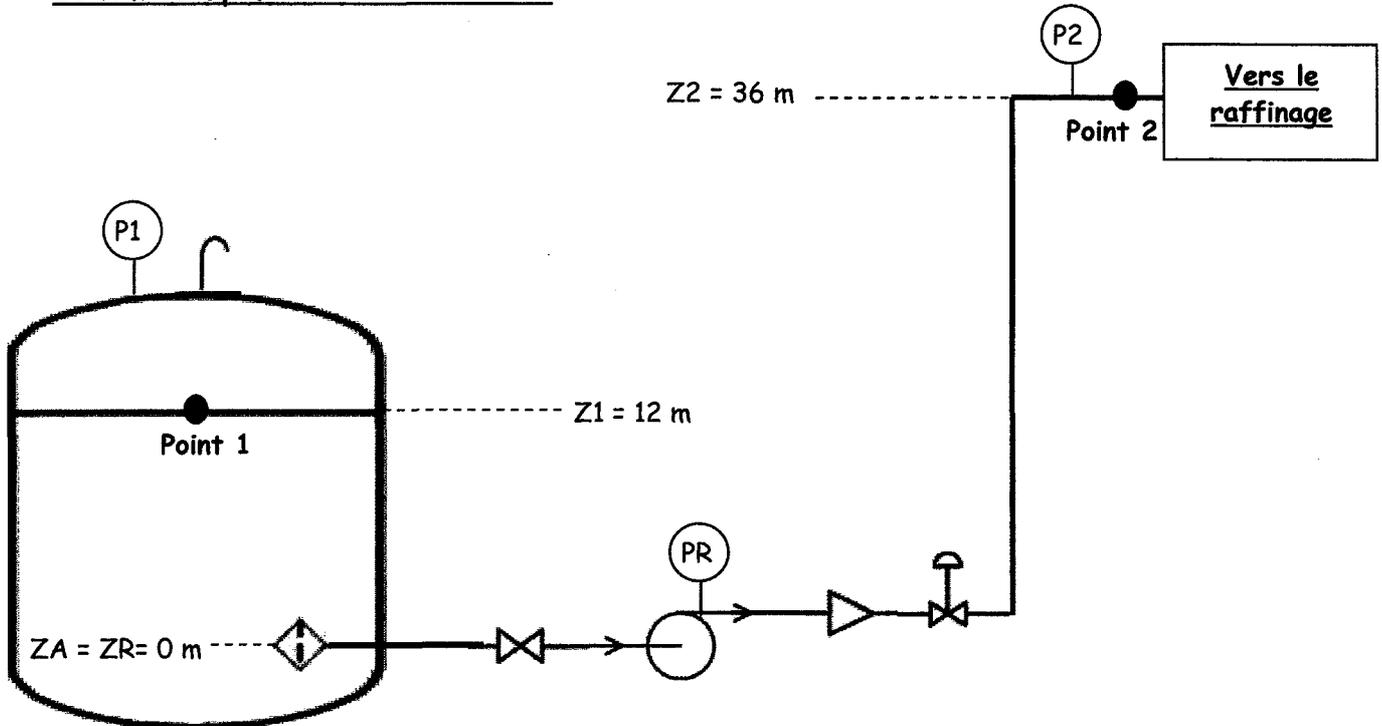
Diamètre de la centrifugeuse : D = 60 cm.

Débit volumique de traitement de l'émulsion : 15,5 m<sup>3</sup>/h .

Masse volumique de l'émulsion : 940 kg/m<sup>3</sup> .

L'huile brute est stockée en tank farm ; une pompe centrifuge alimente en continu le procédé de raffinage en point haut. On se propose ici d'étudier cette pompe.

Schéma simplifié de l'installation :



Données :

- Débit de fluide :  $15 \text{ m}^3/\text{h}$
- Viscosité de l'huile à  $20^\circ\text{C}$  :  $\mu = 0,008 \text{ Pa}\cdot\text{s}$
- Masse volumique de l'huile :  $\rho_{\text{huile à } 20^\circ\text{C}} = 920 \text{ Kg/m}^3$
- Tension de vapeur de l'huile à  $20^\circ\text{C}$  : Proche de 0
- Diamètre interne de canalisation : 6 cm,
- Rugosité de la canalisation :  $\epsilon = 0,0012 \text{ cm}$
- Longueur linéaire de canalisation :
  - Aspiration : 10 m
  - Refoulement : 46 m
- $P_1$  = pression atmosphérique ;  $P_2 = 2,5 \text{ bar}$  ,  $P_R$  = pression au refoulement de la pompe.  
*Toutes les pressions sont données en valeurs absolues.*
- On considère qu'en raison de la taille du tank farm, la hauteur  $Z_1$  est constante durant le fonctionnement de la pompe.
- Rendement de la pompe :  $\eta = 0,45$ .

- Eléments de tuyauterie :

A l'aspiration

- 1 filtre crépine à clapet.
- 1 robinet d'équerre ouvert pour l'isolement de la pompe si besoin.

Au refoulement

- 1 clapet anti-retour.
- 1 robinet vanne ouvert à 75 %.
- 2 coudes arrondis à 90 ° de rayons moyens.

**Formulaire :**

- Théorème de BERNOULLI entre 1 et 2 :

$$\frac{P_1}{\rho g} + Z_1 + \frac{U_1^2}{2g} + HMT = \frac{P_2}{\rho g} + Z_2 + \frac{U_2^2}{2g} + J_{12}$$

- Théorème de BERNOULLI entre 1 et R :

$$\frac{P_1}{\rho g} + Z_1 + \frac{U_1^2}{2g} + HMT = \frac{P_R}{\rho g} + Z_R + \frac{U_R^2}{2g} + J_{1R}$$

- Perte de charge totale du réseau (exprimée en mCL) :

$$J_{12} = f \times \frac{U^2}{2g} \times \frac{(L + L_{eq})}{D}$$

- Nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho \times U \times D}{\mu}$$

- Puissance hydraulique de la pompe en W :

$$P_H = Q_v \times \rho \times g \times HMT$$

- Rendement de la pompe :

$$\eta = \frac{P_H}{P_{elec}}$$

**Avec :**

U : vitesse moyenne d'écoulement.

g = 9,81 m/s<sup>2</sup>.

HMT : hauteur manométrique totale (équivalente à l'énergie fournie par la pompe au fluide).

P<sub>élec</sub> : puissance électrique consommée par la pompe.

q<sub>m</sub> : débit massique de fluide.

q<sub>v</sub> : débit volumique de fluide.

P<sub>1</sub> : pression dans la bache d'aspiration.

Z<sub>1</sub> : hauteur du fluide dans le bac d'aspiration.

Z<sub>A</sub> = Z<sub>R</sub> : hauteur d'aspiration et de refoulement de la pompe.

f : coefficient de friction.

Robinet-vanne :

- \* ouverture 1/4 : A
- \* ouverture 1/2 : C
- \* ouverture 3/4 : H
- \* ouverture 1 : O

Robinet droit à soupape :

- \* ouverture 1 : B

Robinet d'équerre à soupape :

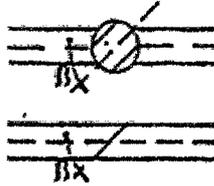
- \* ouverture 1 : D

Robinet à tournant :

- \*  $\beta = 10^\circ$  : H
- \*  $\beta = 20^\circ$  : D
- \*  $\beta = 40^\circ$  : A

Robinet à papillon :

- \*  $\beta = 10^\circ$  : G
- \*  $\beta = 20^\circ$  : D
- \*  $\beta = 40^\circ$  : A



Coude à 180° : F

Coude brusque à 90° : G

Coude arrondi à 90° :

- \* petit rayon : I
- \* rayon moyen : J
- \* grand rayon : K

Élargissement brusque :

- \* rapport des diamètres  $d/D = 1/4$  : H
- \* " " "  $d/D = 1/2$  : K
- \* " " "  $d/D = 3/4$  : L

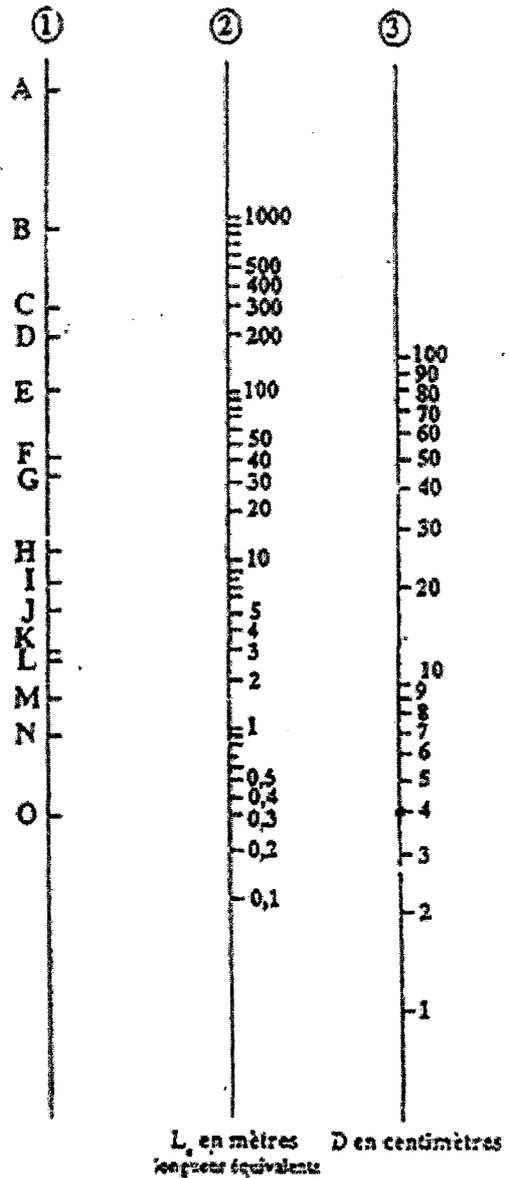
Rétrécissement brusque :

- \* rapport des diamètres  $d/D = 1/4$  : M
- \* " " "  $d/D = 1/2$  : N
- \* " " "  $d/D = 3/4$  : O

Clapet anti-retour : E

Té : G

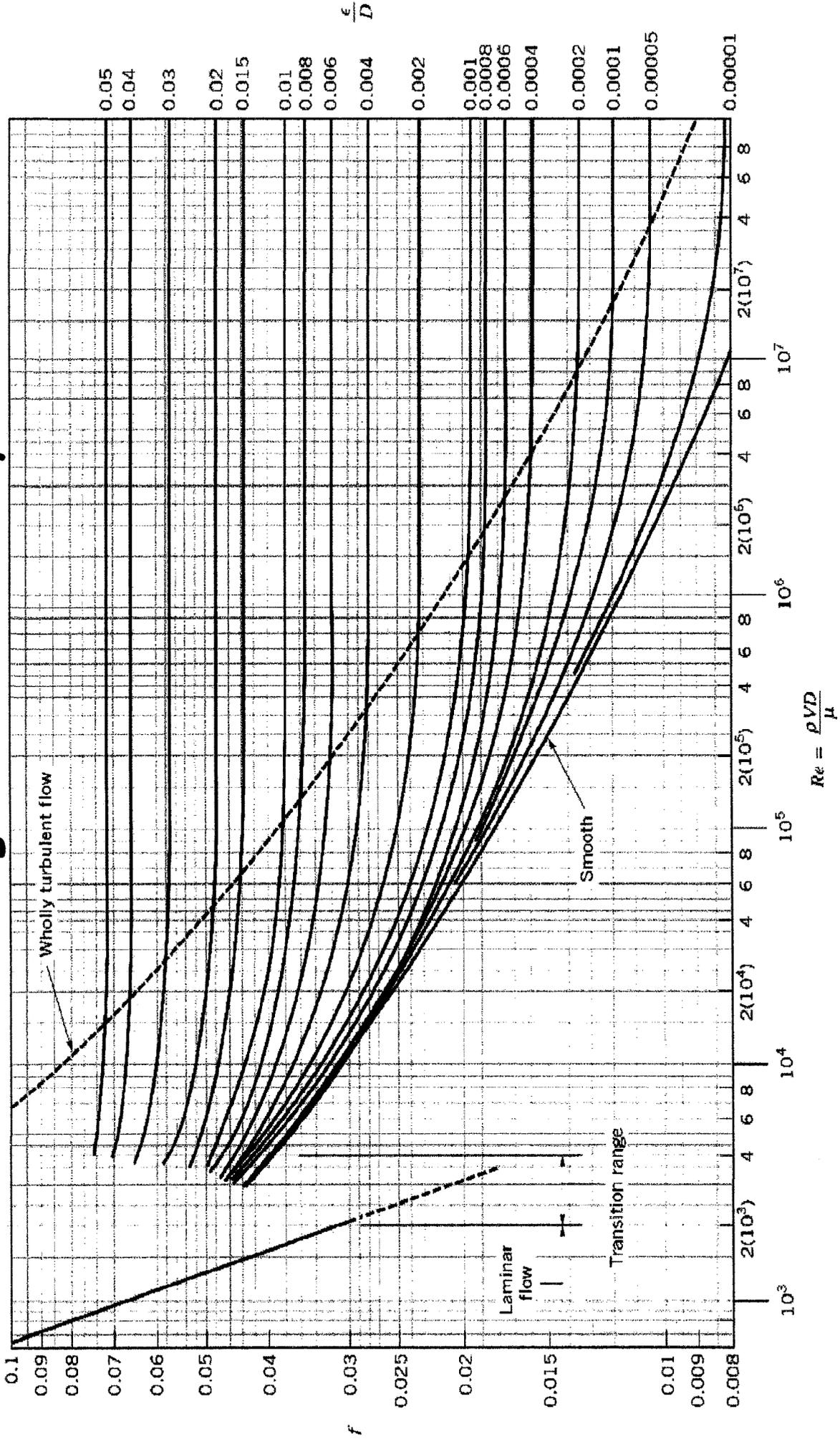
Filtre à crépine avec clapet de pied : A



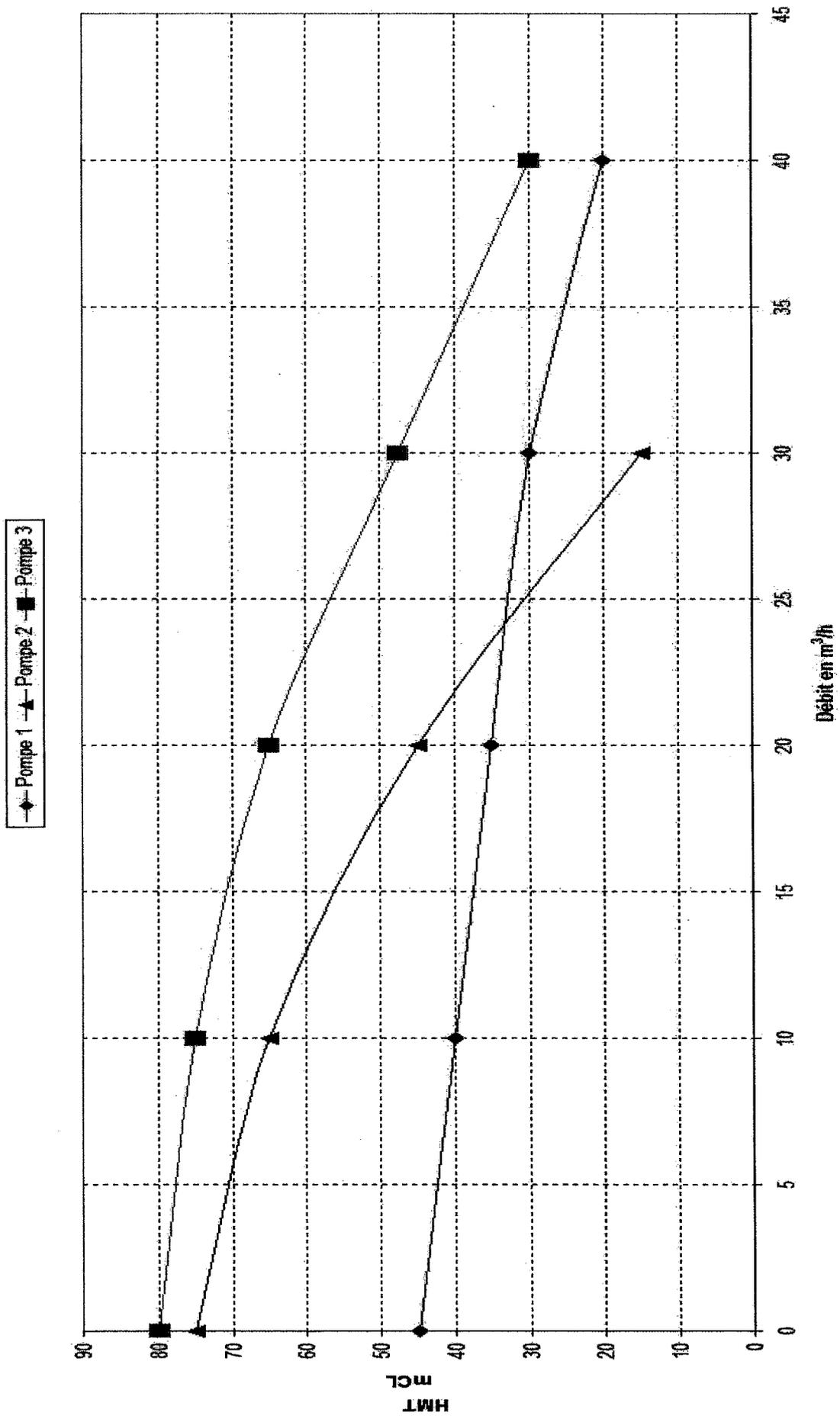
$L_e$  en mètres     $D$  en centimètres  
longueurs équivalentes

**NB :** Lorsqu'il y a des variations de section (élargissement ou rétrécissement brusque), la longueur équivalente est à rajouter à la portion de plus petit diamètre .

# Diagramme de Moody



Courbes caractéristiques de différentes pompes



## Acide Phosphorique

**Synonyme :**

Acide orthophosphorique



C - Corrosif

ACIDE PHOSPHORIQUE  $\geq 25\%$ 

R 34 - Provoque des brûlures.

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

**CARACTÉRISTIQUES :**Utilisation :

- Fabrication d'engrais.
- Traitement de surface des métaux.
- Industrie pharmaceutique et de la fermentation.
- Traitement des eaux usées.
- Produits de nettoyage.
- Liants pour réfractaires ...

Propriétés physiques :

A la température ordinaire, l'acide phosphorique pur anhydre est un produit cristallisé incolore, très déliquescent. Il est soluble dans l'eau et l'éthanol.

L'acide anhydre étant difficile à manipuler par suite de son hygroscopicité, on trouve dans le commerce des solutions aqueuses à diverses concentrations (de 35 % à 85 % en poids de  $H_3PO_4$ ). Ces solutions se présentent sous la forme de liquides visqueux et incolores.

Les principales caractéristiques physiques de l'acide phosphorique pur sont les suivantes :

Masse molaire : 98,00  
 Point de fusion : 42,4°C  
 Point d'ébullition : 260°C sous pression atmosphérique  
 Densité : 1,864 à 25°C

Tensions de vapeur :

0,004 kPa à 20°C  
 0,016 kPa à 40°C  
 0,177 kPa à 80°C  
 0,487 kPa à 100°C

Propriétés chimiques :

L'acide phosphorique est un triacide. La première fonction est celle d'un acide fort, la deuxième celle d'un acide faible et la troisième celle d'un acide très faible. Il présente donc de ce fait un pouvoir tampon remarquable et a des propriétés communes aussi bien avec les acides minéraux forts qu'avec les acides organiques faibles.

Sous l'action de la chaleur, l'acide phosphorique perd de l'eau à partir de 160°C et se transforme en acides pyrophosphorique, métaphosphorique et polyphosphoriques.

L'acide phosphorique réagit énergiquement avec les bases. Il réagit également violemment avec les nitrates, les chlorates, le carbure de calcium, provoquant incendie et explosion.

L'acide phosphorique attaque la plupart des métaux avec libération d'hydrogène. Les métaux ferreux, le zinc et l'aluminium sont particulièrement vulnérables. Seuls certains aciers inoxydables résistent jusqu'à des températures avoisinant 100°C.

Au-dessus de 200 °C, les acides polyphosphoriques formés sont très agressifs : tous les matériaux, y compris les réfractaires siliceux, le verre et les émaux, sont rapidement attaqués.

Récipients de stockage :

Le stockage des solutions d'acide phosphorique du commerce s'effectue généralement dans des récipients en acier inoxydable ou protégés intérieurement par un revêtement résistant à l'acide.

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

Méthodes de détection et de détermination dans l'air :

- Prélèvement par barbotage dans une solution alcaline ou par pompage à travers une membrane cellulosique, suivi d'une détermination colorimétrique d'un complexe bleu du molybdène.

- Prélèvement sur tube de gel de silice, dosage par chromatographie ionique après désorption par l'éluant.

Toutes ces méthodes prennent en compte la totalité des ions phosphates.

**RISQUES :**Risques d'incendie :

L'acide phosphorique est un composé ininflammable et inexplorable.

Toutefois, du fait de son action corrosive sur de nombreux métaux, action qui s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, l'acide phosphorique peut être 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.

Pathologie - Toxicologie :- Toxicité expérimentale :

L'acide phosphorique, en solutions concentrées, est caustique pour la peau et les muqueuses. Chez le lapin, l'instillation de 119 mg dans l'œil et l'application cutanée de 595 mg pendant 24 heures produisent des lésions sévères.

En revanche, en solutions diluées et/ou tamponnées, l'acide phosphorique n'est que modérément irritant. Chez le lapin, une irrigation oculaire de 5 minutes réalisée avec une solution à pH 3,8 ne provoque qu'un œdème cornéen transitoire et une hyperhémie conjonctivale qui guérissent en 24 heures.

- Toxicité sur l'homme :

Les solutions diluées d'acide phosphorique ne sont que modérément irritantes. L'instillation intra-oculaire d'une goutte d'acide phosphorique dans un tampon à pH 2,5 n'entraîne qu'une sensation de picotement transitoire; aucune lésion n'est constatée. Lorsque le pH de la solution est de 3,4, elle est parfaitement tolérée.

Les solutions concentrées d'acide phosphorique sont responsables de lésions sévères des tissus avec lesquels elles entrent en contact :

\* les projections cutanées et oculaires produisent des brûlures dont la gravité dépend du temps de contact avec la solution ;

\* l'exposition à des aérosols provoque une irritation intense puis des lésions caustiques des muqueuses oculaires et respiratoires. Hyperhémie conjonctivale, larmoiement, douleurs oculaire et rétro sternale, toux, dyspnée asthmatiforme ... rétrocedent à l'arrêt de l'exposition, mais il faut craindre la

survenue retardée d'un œdème pulmonaire lésionnel ;  
 - l'ingestion d'une solution concentrée d'acide phosphorique est suivie de douleurs buccales, rétro sternales et épigastriques. Les vomissements sont fréquents. L'examen oropharyngé et la fibroscopie œsogastroduodénale révèlent une irritation intense et des ulcérations plus ou moins étendues du tractus digestif supérieur. Le bilan biologique peut montrer une acidose métabolique et une élévation des enzymes tissulaires, témoignant de la nécrose. Les complications classiques des brûlures caustiques du tractus digestif supérieur semblent n'avoir jamais été décrites après l'ingestion d'acide phosphorique. Il est probable qu'elles surviendraient en cas d'ingestion d'une quantité importante d'une solution concentrée. Ce sont initialement: 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 coagulopathie de consommation (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 œsotrachéale). L'évolution ultérieure est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives.

Valeurs limites d'exposition :  
 En France, le ministère du Travail a fixé pour l'acide phosphorique la valeur limite d'exposition (VLE) et la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicatives qui peuvent être admises dans l'air des locaux de travail. Ces valeurs correspondent à des concentrations respectives de 3 mg/m<sup>3</sup> et de 1 mg/m<sup>3</sup>.

### **RECOMMANDATIONS :**

#### 1. Au point de vue technique :

##### Stockage :

- Stocker l'acide phosphorique dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires et à l'écart de toute source de chaleur ou d'ignition et des produits susceptibles de réagir avec lui.
- Bannir tout métal ou objet métallique susceptible de réagir avec dégagement d'hydrogène au contact de l'acide phosphorique.
- 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'acide phosphorique 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 des vapeurs ou aérosols lorsque l'on chauffe le produit. 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, bottes, 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.
  - 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 de l'acide phosphorique ou ses solutions aqueuses sans prendre les précautions d'usage.
  - Ne pas rejeter de solution d'acide phosphorique à l'égout. Les rejets ne pourront être évacués qu'après neutralisation par des agents alcalins et dilution.
  - Diluer le produit immédiatement à grande eau en cas de fuite ou de déversement accidentel de faible importance. Si les quantités répandues sont conséquentes, 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).
- #### 2. 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 épreuves 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.
- Lors des examens systématiques, rechercher plus particulièrement des lésions cutanées, oculaires et dentaires, ainsi que des signes d'irritation broncho-pulmonaire 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.
- En cas de contact cutané, laver immédiatement à grande eau pendant 15 min. Retirer les vêtements souillés. 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 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 rétro sternales 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 des 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), une surveillance clinique et biologique, et un traitement si nécessaire.