

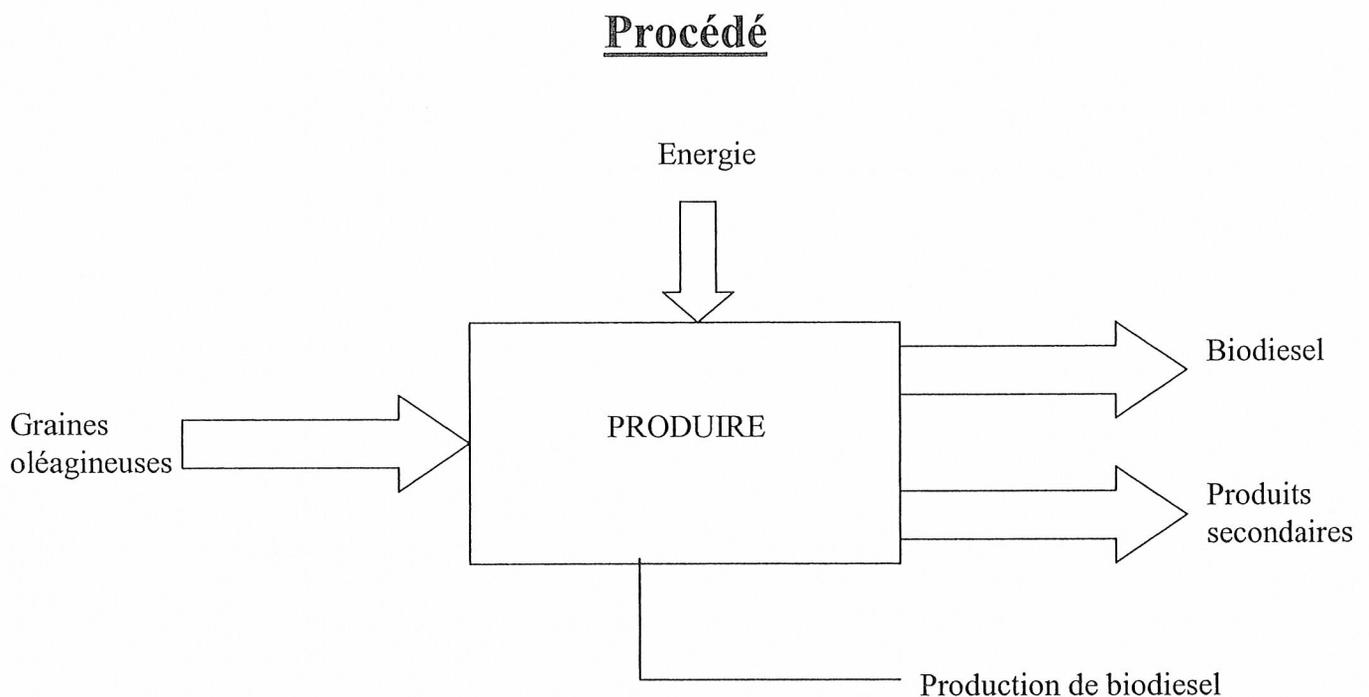
# *Transformation de graines oléagineuses en biodiesel*

## DOSSIER RESSOURCES

Ce dossier comporte 11 pages numérotées de 1 à 11.  
Vérifier que cet exemplaire est complet.

## PRESENTATION DU PROCEDE

Les graines oléagineuses sont à la base de la fabrication d'huiles végétales et de tourteaux (produit utilisé pour la nourriture des animaux). Les huiles présentent l'avantage d'être biodégradables et de provenir de matières premières renouvelables. Le développement du biodiesel, comme carburant de substitution, s'inscrit dans cette démarche. Il est obtenu par transformation chimique des huiles végétales de colza et de tournesol par réaction avec du méthanol, on obtient ainsi du EMHV (ester méthylique d'huile végétale, composé aux propriétés voisines de celles du gazole) et de la glycérine (produit utilisé par l'industrie pharmaceutique et cosmétique).



La production de biodiesel est basée sur la fabrication d'huiles végétales raffinées qui inclut les étapes suivantes : la préparation des graines, l'extraction d'huile et le raffinage.

### 1. Préparation des graines :

**Le nettoyage** : cette opération permet d'éliminer d'une part, les corps étrangers de grosse taille (pierres, tiges, feuilles, etc ...) grâce à des tamis et d'autre part, les poussières grâce à des séparateurs à aimants.

Le séchage : les graines sont séchées en lit fluidisé par un courant d'air chaud. Cette étape permet de faire diminuer l'humidité des graines de 8 à 5 % afin de mieux désolidariser l'amande de son enveloppe (la coque) dans les étapes suivantes.

Le décortiquage : les graines sont traitées dans des décortiqueurs à percussion dans le but de séparer l'amande de la coque. Cette opération a pour objectif :

- } de diminuer la friction et l'usure des presses.
- } d'augmenter le rendement de l'étape de pressage.
- } d'augmenter la qualité des tourteaux.

Cependant le décortiquage complet des graines peut entraîner une perte d'huile.

La séparation : les coques et les amandes sont ensuite séparées dans des cyclones. Les coques sont entraînées par un courant d'air ascendant et sont stockées avant d'être utilisées comme combustible. Les amandes plus lourdes sont récupérées au bas des cyclones.

L'aplatissage : les amandes sont écrasées entre deux cylindres lisses chauffés à 40°C. Cette étape a pour objectif :

- } d'augmenter la plasticité des graines.
- } d'augmenter le rapport surface/volume.
- } d'augmenter le rendement des étapes d'extraction.

La cuisson : est une étape de préparation des amandes très importante pour l'efficacité du pressage et la qualité des huiles. Elle est réalisée dans des cuiseurs verticaux à 80°C. Cette opération permet :

- } de stabiliser microbiologiquement les amandes en détruisant les bactéries et les champignons et en inactivant les enzymes.
- } de coaguler les protéines membranaires assurant ainsi une meilleure libération des gouttelettes de lipides lors du pressage.

Le séchage : cette opération permet de déshydrater les amandes afin d'augmenter le rendement des étapes d'extraction, il est réalisé dans un sécheur à 110 °C.

## ② L'extraction de l'huile :

Le pressage : c'est une opération mécanique de compression qui permet d'extraire l'huile hors des cellules de l'amande et de la séparer du solide résiduel qui prend le nom de tourteau gras (amande contenant encore 10 à 15 % d'huile). Cette opération est réalisée dans des presses à vis continues. L'huile ainsi obtenue - appelée huile de pression - est stockée temporairement avant d'être raffinée avec l'huile obtenue dans l'étape d'extraction par solvant.

L'extraction par solvant : cette opération permet la récupération de l'huile résiduelle contenue dans les tourteaux gras grâce à un solvant : l'hexane. Le solvant pur est pulvérisé sur les tourteaux qui se déplacent à contre courant sur un tapis. Au cours de se déplacement, le solvant s'enrichit en huile tandis que les tourteaux s'appauvrissent en matières grasses. En sortie de l'extracteur, les tourteaux ne contiennent plus que 0,5 à 1,5 % d'huile et environ 30 % d'hexane. Ces tourteaux seront traités avant leur commercialisation.

Le mélange d'huile et de solvant est appelé miscella.

Evaporation du solvant contenu dans le miscella : Cette opération permet de séparer l'huile dite d'extraction, et l'hexane. Cette séparation est réalisée en plusieurs étapes dans différents évaporateurs. Le solvant évaporé est condensé avant d'être recyclé dans l'extracteur. L'huile d'extraction ainsi séparée est mélangée à l'huile de pression avant d'être raffinée.

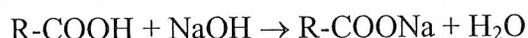
La désolvantisation des tourteaux : cette opération a pour objectif d'évaporer l'hexane contenu dans les tourteaux grâce à l'injection de la vapeur. Le tourteau est ensuite refroidi avant d'être stocké. Les vapeurs de solvant sont condensées avant d'être recyclées dans l'extracteur.

### 3. Raffinage de l'huile :

Le raffinage des huiles comporte de nombreuses étapes dont l'enchaînement peut varier suivant les procédés, on retrouve généralement les opérations suivantes :

Le dégomme : cette étape consiste à éliminer de l'huile les composés tels que les phospholipides, les glycérides, les sucres, les protéines, ect... L'ensemble de ces produits est souvent désigné par le terme gommes. Cette opération est réalisée par addition d'eau chaude précipitant ainsi les gommes qui sont ainsi éliminées.

La neutralisation à la soude : cette étape permet d'éliminer les acides gras libres qui réagissent avec la soude pour former des savons suivant l'équation :



La neutralisation des huiles par la soude conduit à la formation d'une phase aqueuse émulsionnée dite pâte de neutralisation qui est ainsi éliminée.

Décoloration : l'huile subit ensuite une étape de décoloration qui vise à éliminer les pigments colorés par adsorption sur des charbons actifs ou des silices spéciales.

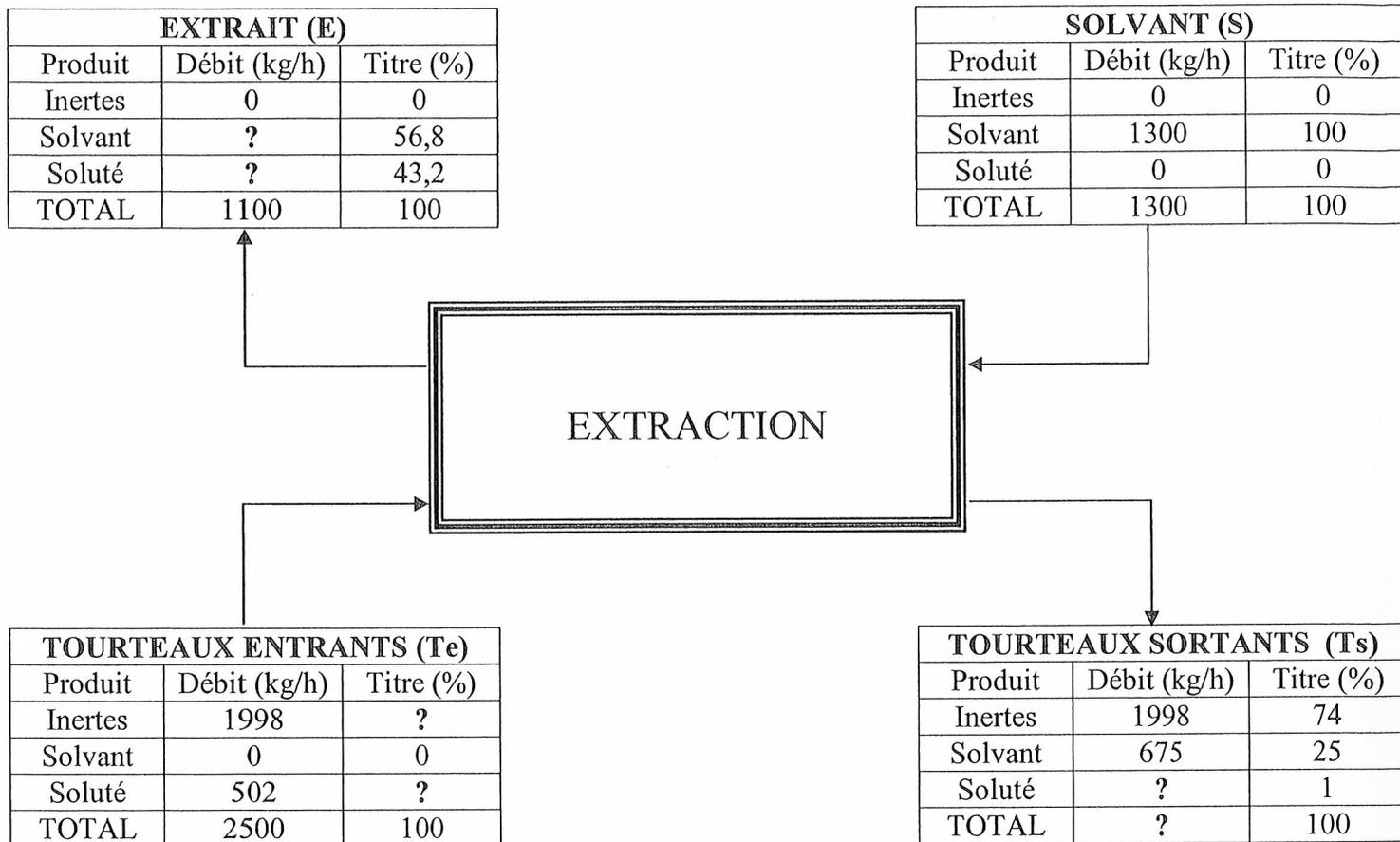
Décirage : cette étape a pour objectif la cristallisation des cires. L'huile est refroidie en plusieurs étapes avant d'être envoyée dans un maturateur lorsque sa température atteint 5-6°C. La maturation sous agitation douce permet la cristallisation complète des cires qui sont alors éliminées.

La désodorisation : c'est la dernière étape du procédé de raffinage, elle permet d'éliminer les substances odorantes plus volatiles que l'huile par injection de vapeur sèche.

### 4. Transformation de l'huile en biodiesel :

L'huile végétale est transformée par réaction de transestérification avec le méthanol : les réactifs sont introduits à froid en présence d'un catalyseur (hydroxyde de sodium ou de potassium). Cette réaction produit un ester méthylique d'huile végétale (biodiesel) et de la glycérine. Le biodiesel est ensuite séparé de la glycérine par décantation.

## ETUDE DE L'EXTRACTION



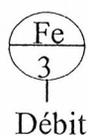
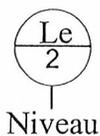
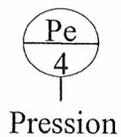
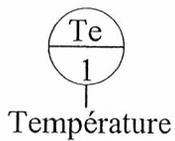
### Formulaire :

$$\text{Rendement d'extraction} : \frac{\text{Débit de soluté extrait}}{\text{Débit de soluté théoriquement récupérable}} \times 100$$

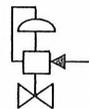
# REGULATION – AUTOMATISME

## SYMBOLES DE REGULATION

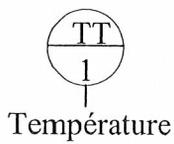
### CAPTEURS



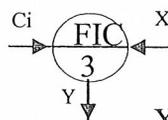
### ORGANES CORRECTEURS



### TRANSMETTEURS



### REGULATEURS



X : mesure

Y : signal du régulateur

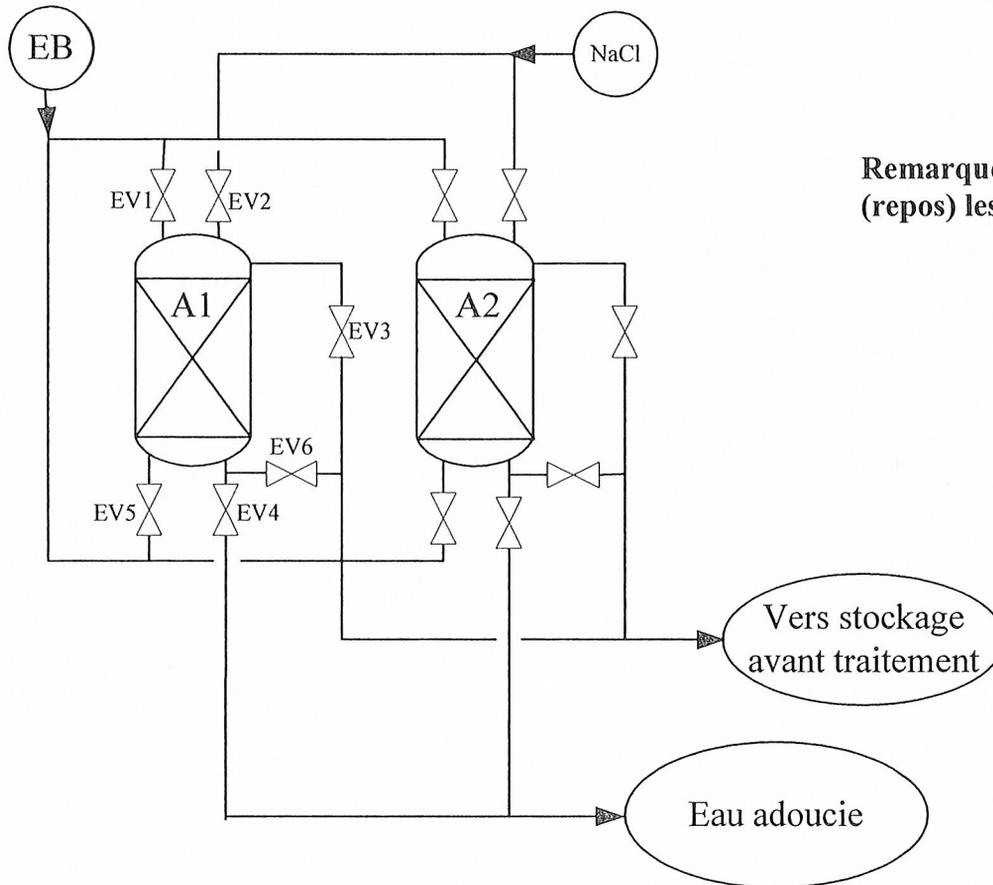
Ci : consigne interne

Ce : consigne externe

Remarque : le chiffre indique le numéro de la boucle

## PRESENTATION DE L'INSTALLATION D'ADOUCCISSEMENT

Schéma de l'installation composée de 2 adoucisseurs (A1 et A2) montés en parallèle :



**Remarque : en mode arrêt (repos) les vannes sont fermées.**

Cette installation fonctionne suivant les phases :

1. Phase de travail : l'eau du réseau traverse la résine et ressort adoucie. Cette opération est réalisée tant que le titre hydrotimétrique de l'eau reste inférieur à 0,5 °F, et que le volume maximal d'eau traitée n'est pas atteint.
2. Phase de détassage : cette opération est réalisée grâce à un débit d'eau ascendant pendant 15 minutes.
3. Phase de régénération : les résines sont régénérées pendant 45 minutes grâce à un débit de solution de chlorure de sodium.
4. Phase de rinçage : le rinçage est réalisé pendant 30 minutes grâce à un débit d'eau.

## Fiche toxicologique de l'hexane

## Hexane

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



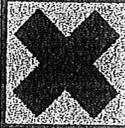
Numéro CAS

N° 110-54-3 (n-hexane)

Numéros CEE

N° 601-037-00-0 (n-hexane)

N° 601-007-00-7 (mélange d'isomères contenant moins de 5 % de n-hexane)

	
Xn - Nocif	F - Facilement inflammable
<b>HEXANE</b> contient du n-hexane	
<p>R 11 - Très inflammable.</p> <p>R 48/20 - Nocif : risques d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation.</p> <p>S 9 - Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.</p> <p>S 16 - Conserver à l'écart de toute source d'ignition. Ne pas fumer.</p> <p>S 24/25 - Éviter le contact avec la peau et les yeux.</p> <p>S 29 - Ne pas jeter les résidus à l'égout.</p> <p>S 51 - Utiliser seulement dans les zones bien ventilées.</p>	

Étiquette d'un mélange d'isomères contenant 5 % ou plus de n-hexane

### CARACTÉRISTIQUES

L'hexane que l'on trouve habituellement dans l'industrie correspond à un mélange d'hydrocarbures en  $C_6$ . Le constituant principal est le plus souvent le n-hexane de formule  $CH_3(CH_2)_4CH_3$ . Sa teneur se situe alors entre 40 et 50%, mais il existe des mélanges commerciaux à teneur en n-hexane inférieure à 5%. Les autres constituants sont essentiellement :

- les isomères ramifiés de l'hexane : 2-méthylpentane (ou isohexane), 3-méthylpentane, 2,2-diméthylbutane (ou néohexane) et 2,3-diméthylbutane ;
- des isomères cycliques de l'hexane tels que le méthylcyclopentane et le cyclohexane.

Le mélange contient également une faible quantité d'hydrocarbures en  $C_5$  (cyclopentane) et en  $C_7$  (méthylhexane). Le benzène n'est présent qu'à l'état de traces, en quantité bien inférieure à 0,2% en poids.

Par ailleurs, l'hexane sous ses différentes formes isomériques est un constituant de certains carburants et solvants pétroliers, notamment des essences spéciales A, B et C.

### Utilisation

- Solvant d'extraction des huiles végétales.
- Milieu réactionnel et solvant dans la fabrication des polyoléfines, caoutchoucs synthétiques et produits pharmaceutiques.
- Formulation de certaines colles (notamment pour cuir, caoutchoucs ou matières plastiques), peintures et encres d'imprimerie.

### Propriétés physiques [1 à 5]

L'hexane est un liquide incolore, volatil, d'odeur plutôt désagréable perceptible entre 80 ppm (exposition intermittente) et 150 ppm (exposition continue). Il est pratiquement insoluble dans l'eau mais miscible à de nombreux solvants organiques. En outre, c'est un bon solvant des graisses, cires, résines...

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

n-Hexane

Masse molaire : 86,17

Point de fusion : - 95,3 °C

Point d'ébullition : 68,7 °C à pression atmosphérique

Densité ( $D_4^{20}$ ) : 0,6603

Densité de vapeur (air = 1) : 2,8

Tensions de vapeur : 13,3 kPa à 15,8 °C  
53,3 kPa à 49,6 °C

Point d'éclair : - 31 °C en coupelle fermée

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

limite inférieure : 1,2  
limite supérieure : 7,5

Température d'auto-inflammation : 225 °C

### Hexanes commerciaux

Intervalle de distillation : 63-70 °C

Densité ( $D^{15}$ ) : env. 0,68

Point d'éclair : < 0 °C

Température d'auto-inflammation : > 240 °C

Indice d'évaporation (acétate de n-butyle = 1) : > 8

### Propriétés chimiques [1, 4, 5]

Dans les conditions normales d'emploi, l'hexane est un produit stable.

Il peut réagir vivement avec les agents fortement oxydants.

Les métaux usuels ne sont pas attaqués par ce solvant. Les caoutchoucs naturels et synthétiques et le polystyrène ne sont pas appropriés comme matériaux au contact de l'hexane. En revanche, le polyéthylène, le polypropylène et le polytétrafluoroéthylène peuvent être utilisés.

### Réceptacles de stockage

Le stockage de l'hexane peut s'effectuer dans des récipients en acier.

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

— Appareils à réponse instantanée : appareil Draeger équipé des tubes réactifs pour hydrocarbures ou du tube *n*-hexane 100/a ; pompe Gastec équipée du tube 102 H ou 102 L ; toximètre MSA équipé du tube TR 806.

— Prélèvement sur charbon actif par diffusion active ou par diffusion passive (badge), désorption avec le sulfure de carbone puis analyse par chromatographie en phase gazeuse [6, 7].

## RISQUES

### Risques d'incendie

L'hexane est un liquide très inflammable (point d'éclair inférieur à 0 °C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres, les mousses ou les hydrocarbures halogénés.

En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs.

### Pathologie - Toxicologie

Le *n*-hexane est le plus nocif des hydrocarbures saturés en C<sub>6</sub>. Les propriétés toxicologiques de l'hexane commercial peuvent ainsi varier de manière significative en fonction de sa teneur en *n*-hexane. Les données expérimentales publiées se réfèrent en général au *n*-hexane pur (pureté supérieure à 95%) ou à des mélanges dont la teneur en *n*-hexane est connue. En revanche les observations chez l'homme font souvent suite à des expositions à des mélanges commerciaux de composition mal définie.

### Toxicité expérimentale [8 à 12]

#### Aiguë

La toxicité aiguë de l'hexane s'est révélée faible chez l'animal.

Chez le rat, la DL 50 par voie orale du *n*-hexane est supérieure à 15 g/kg.

L'application cutanée, pendant 4 heures, de 5 ml/kg (soit environ 3 g/kg) d'hexane technique (contenant probablement 45% de *n*-hexane) provoque des signes neurologiques (ataxie et agitation) mais n'entraîne pas la mort des animaux.

La CL 50 du *n*-hexane chez le rat est de 77 000 ppm pour une exposition de 1 heure. Une CL 50 de 74 000 ppm a été obtenue chez le même animal pour une exposition de 4 heures à de l'hexane technique contenant probablement 45% de *n*-hexane.

Chez la souris exposée au *n*-hexane pendant 5 minutes, l'action narcotique est observée à partir de 1 000 ppm ; à 18 000 ppm, les animaux présentent une irritation des voies aériennes supérieures et une légère anesthésie.

Des lésions testiculaires ont été notées chez des rats exposés à 5000 ppm de *n*-hexane pendant 24 heures.

L'application d'hexane technique sur la peau du lapin provoque une légère irritation.

#### Chronique

Par inhalation répétée, le *n*-hexane exerce principalement chez l'animal des effets neurotoxiques. Les symptômes observés chez le rat, après 10 semaines d'exposition discontinue à 3 000 ppm (12 heures/jour, 7 jours/semaine) ou après 6 à 10 semaines d'exposition continue à 400-600 ppm, sont une ataxie locomotrice, une atrophie musculaire, une diminution des vitesses de conduction nerveuse avec augmentation de la période réfractaire et diminution de l'excitabilité.

Des anomalies histologiques telles qu'une dilatation des axones sont constatées avant apparition des signes cliniques et peuvent évoluer vers des effets plus prononcés, en particulier une dégénérescence axonale au niveau du nerf tibial après 6 mois d'exposition à 500 ppm de *n*-hexane.

Aucun effet neurotoxique n'est observé chez le rat après exposition continue (22 heures/jour) à 125 ppm de *n*-hexane, 7 jours/semaine, pendant 26 à 34 semaines, de même que chez la souris après exposition continue à 100 ppm d'hexane (contenant environ 70% de *n*-hexane), 6 jours/semaine, pendant 1 an.

Plusieurs études chez le rat ont montré que la neurotoxicité du *n*-hexane est augmentée par la présence de 2-butanone ou de composés du plomb, alors qu'elle décroît en cas d'exposition simultanée au toluène. Il est d'autre part démontré que cette pathologie est attribuable au seul *n*-hexane au sein du mélange d'hydrocarbures que constitue l'hexane commercial.

Lors des expérimentations par inhalation, les autres effets constatés sont essentiellement les suivants :

— une atteinte dégénérative grave des testicules, observée chez des rats exposés à 5 000 ppm de *n*-hexane, 16 heures/jour, 6 jours/semaine, pendant 2 à 6 semaines ;

— une atteinte pulmonaire, qui se révèle légère chez des rats exposés à 500 ppm, sévère chez des lapins exposés à 3 000 ppm et qui augmente en présence de 2-butanone.

La toxicité chronique du *n*-hexane par voie orale ou dermale a été peu étudiée. L'administration de 500 mg/kg par jour de *n*-hexane entraîne chez le rat après 4 semaines une

réduction de la conduction nerveuse de la queue. Des effets neurotoxiques sévères et une atrophie testiculaire sont observés chez des rats ayant reçu 4 000 mg/kg par jour de *n*-hexane, 5 jours/semaine pendant 14 semaines.

#### Mutagénèse

Seul un nombre limité de données relatives à la mutagénicité du *n*-hexane a été publié. Des aberrations chromosomiques ont été observées chez des rats exposés à 150 ppm, 6 heures/jour pendant 5 jours et lors d'essais *in vitro* sur fibroblastes de hamster. En revanche, le *n*-hexane s'est révélé sans action sur l'ADN et n'induit pas de mutation ponctuelle *in vitro*. Enfin, un test de dominance létale chez la souris s'est révélé négatif.

#### Cancérogénèse

Les rares études disponibles ne permettent pas d'évaluer le potentiel cancérogène du *n*-hexane.

#### Effets sur la reproduction

L'exposition de rates gestantes à 1 000 ppm de *n*-hexane, 6 heures/jour entre le 8<sup>e</sup> et le 18<sup>e</sup> jour de la gestation n'a pas provoqué d'effet tératogène, excepté un retard temporaire dans le développement post-natal. Les mêmes résultats ont été obtenus lors d'une étude de reproduction sur une génération de rats exposés à des concentrations de 100, 500 et 1 500 ppm d'hexane commercial. D'autres études sont disponibles mais leur interprétation est malaisée et ne permet pas une évaluation satisfaisante du potentiel tératogène ou embryotoxique du *n*-hexane.

#### Métabolisme [10, 12, 13]

Le *n*-hexane est surtout absorbé par voie respiratoire et rapidement distribué dans tout l'organisme, même les tissus fœtaux.

Le taux de rétention du *n*-hexane se situe entre 15 et 30%. Un état d'équilibre est atteint en 15 minutes environ. Le solvant est rapidement éliminé, principalement dans l'air exhalé sous forme de *n*-hexane inchangé et dans les urines sous forme de métabolites, avec deux demi-vies : l'une de 12 minutes environ, l'autre de 1,5 à 2 heures.

Le métabolisme se fait par la voie oxydative des mono-oxygénases à cytochrome P 450. Les principaux métabolites retrouvés dans les urines, surtout sous forme glucuroconjuguée, sont : le 2-hexanol, le 2,5-diméthylfuranne, la  $\gamma$ -valérolactone et la 2,5-hexanedione. Selon différentes études, il existe une bonne corrélation entre l'exposition au *n*-hexane et l'élimination urinaire.

La comparaison du métabolisme du *n*-hexane avec celui de la 2-hexanone, responsable d'une neuropathie identique à celle provoquée par le *n*-hexane, a montré l'existence de métabolites communs, en particulier la 2,5-hexanedione, qui est reconnue comme principale responsable des troubles neurologiques.

Bien que les autres isomères de l'hexane aient peu fait l'objet de travaux, ils sont sup-

posés être absorbés, distribués et métabolisés de la même façon que le *n*-hexane. Ils sont transformés en alcools correspondants qui se retrouvent dans les urines, principalement sous forme glucuroconjugués.

**Toxicité chez l'homme** [10, 12, 13]

#### **Aiguë**

A forte concentration (en général supérieure à 1 000 ppm), les vapeurs d'hexane agissent sur le système nerveux central provoquant d'abord un état euphorique avec sensation d'ébriété puis une somnolence avec céphalées, vertiges et nausées. On note en plus une irritation des yeux et des muqueuses respiratoires.

En cas d'ingestion avec inhalation bronchique du solvant, une pneumopathie peut survenir avec détresse respiratoire.

#### **Chronique**

Les intoxications chroniques par le *n*-hexane se traduisent par des polyneuropathies périphériques sensitivo-motrices. De nombreux cas ont été décrits mais à des niveaux d'exposition le plus souvent inconnus.

Ces polyneuropathies débutent par des troubles sensitifs à type de paresthésies (fourmillement, engourdissement), puis moteurs (faiblesse des jambes et des bras). A un stade plus avancé, il apparaît une atteinte de la motricité prédominant aux membres inférieurs, avec paralysie flasque et atrophie musculaire plus ou moins importante.

Dans les cas les plus sévères, a également été observée une atteinte du système nerveux central qui se traduit par une dysarthrie, une incoordination de la démarche et même des troubles de la vision.

Toute cette symptomatologie correspond, comme chez l'animal, à une dégénérescence des systèmes périphériques et centraux atteignant préférentiellement la portion distale des axones longs et de diamètre important et se traduisant par une diminution de la vitesse de conduction de l'influx nerveux. Les biopsies qui ont été réalisées montrent un aspect caractéristique en bulbe d'oignon des gaines de myéline ainsi que la dégénérescence axonale.

Dans pratiquement tous les cas, les troubles ont régressé lentement, 1 à 3 ans après la cessation de l'exposition.

Comme la plupart des solvants, l'hexane peut provoquer des dermatoses d'irritation par contacts répétés ou prolongés.

#### **Valeurs limites d'exposition**

En France, le ministère du Travail a fixé à 50 ppm, soit 170 mg/m<sup>3</sup>, la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicative qui peut être admise pour le *n*-hexane dans l'air des locaux de travail. Pour les autres isomères de l'hexane, une VME indicative de 500 ppm, soit 1 800 mg/m<sup>3</sup> a été fixée.

## **REGLEMENTATION**

### **Hygiène et sécurité du travail**

#### **1° Aération et assainissement des locaux**

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

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

– Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) relatifs aux contrôles des installations.

#### **2° Valeurs limites d'exposition**

– Circulaires du ministère du Travail du 10 mai 1984 et du 13 mai 1987 (non parues au J.O.).

#### **3° Prévention des incendies**

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

– Décret du 14 novembre 1988 (J.O. du 24 novembre 1988). Section V, articles 43 et 44 (installations électriques), et arrêtés d'application.

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

#### **4° Maladies professionnelles**

– Article L. 461-4 du Code de la Sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableaux n<sup>os</sup> 59 et 84.

– Article 1170 du Code rural : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse de mutualité sociale agricole et à l'inspection du travail ; tableaux n<sup>os</sup> 41 et 48.

#### **5° Maladies de caractère professionnel**

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

#### **6° Etiquetage**

a) du *n*-hexane pur et des mélanges d'isomères contenant moins de 5 % de *n*-hexane :

– arrêté du 10 octobre 1983 modifié (J.O. du 21 janvier 1984) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au J.O.). Cet arrêté prévoit des étiquettes comportant notamment :

- les symboles *Nocif* et *Facilement inflammable* pour le *n*-hexane ;
- le symbole *Facilement inflammable* pour les mélanges d'isomères contenant moins de 5 % de *n*-hexane ;
- l'énumération des risques particuliers et des conseils de prudence ;

b) des préparations contenant du *n*-hexane ou un mélange d'isomères de l'hexane :

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

### **Protection de l'environnement**

– Installations classées pour la protection de l'environnement. Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochures n<sup>o</sup> 1001 :

– n<sup>o</sup> 235, fabrication de l'hexane ;

– n<sup>o</sup> 253 B, dépôts d'hexane ;

– n<sup>o</sup> 261, installations de mélange, de traitement ou d'emploi de l'hexane ;

– n<sup>o</sup> 233, extraction des huiles végétales ;

– circulaire du 23 juin 1986 relative aux ateliers d'extraction des huiles végétales par solvant inflammable ;

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

– arrêté du 4 septembre 1986 relatif à la réduction des émissions atmosphériques d'hydrocarbures provenant des activités de stockage et circulaire du 4 septembre 1986.

– arrêté du 10 juillet 1990 relatif aux rejets dans les eaux souterraines.

– Règles d'aménagement et d'exploitation des dépôts d'hydrocarbures liquides. Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochure n<sup>o</sup> 1469.

### **Protection de la population**

– Décret du 28 août 1987 (J.O. du 6 septembre 1987) relatif aux dissolutions de caoutchouc et aux colles à boyaux.

– Décret du 29 décembre 1988 relatif aux substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5167 du Code de la Santé publique), décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations dangereuses (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 national** (route, chemin de fer)

– RTMD (arrêté du 15 avril 1945 modifié).

- Classe : 3
- Groupe : 30 200
- Étiquette : n<sup>o</sup> 3
- Code danger : 33
- Code matière : 1208

#### **2° Transport international** (route, chemin de fer)

– ADR et RID.

#### **3° Transport par air**

– IATA.

#### **4° Transport dans les ports maritimes et par mer**

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

## RECOMMANDATIONS

Chaque fois que l'usage et le procédé le permettent, il est recommandé d'utiliser un solvant à faible teneur en *n*-hexane. Toutefois, des mesures de prévention et de protection s'imposent dans tous les cas, en vue notamment de limiter les risques d'incendie ou d'explosion.

### I. Au point de vue technique

#### Stockage

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

- Le matériel électrique, éclairage compris, sera conforme à la réglementation en vigueur [14].

- Il sera interdit de fumer.

- Prévenir toute accumulation d'électricité statique.

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

#### Manipulation

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

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

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

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

- Procéder au contrôle de l'atmosphère en solvant. Le contrôle devra être permanent dans les zones les plus dangereuses.

- Éviter le contact du liquide avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (par exemple en caoutchouc nitrile, polychloroprène ou en polyalcool vinylique), des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

- Interdire l'emploi d'air ou d'oxygène comprimé pour effectuer le transvasement ou la circulation du produit.

- Ne pas procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant

contenu de l'hexane sans prendre les précautions d'usage [15].

- Ne pas rejeter à l'égout les eaux polluées par le produit.

- En cas de souillures sur le sol, éliminer les causes possibles d'inflammation ; aérer le local et récupérer immédiatement le produit avec un matériau absorbant non combustible. Laver à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection.

- Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet. L'hexane peut être régénéré ou détruit par incinération. Dans tous les cas, traiter les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

### II. Au point de vue médical

- A l'embauchage, rechercher des affections cutanées, oculaires, respiratoires ou surtout neurologiques chroniques susceptibles d'être aggravées par l'exposition aux solvants. Dans l'appréciation du risque, on tiendra particulièrement compte de la teneur en *n*-hexane du produit utilisé. Par ailleurs on évitera l'exposition simultanée à d'autres substances neurotoxiques ou capables de potentialiser l'action du *n*-hexane.

- Par la suite, contrôler l'absence de signe clinique d'intolérance pouvant traduire des expositions trop importantes ; il appartiendra au médecin du travail de juger de la nécessité d'effectuer des examens complémentaires en fonction de ses constatations cliniques. En cas d'anomalie liée à l'examen neurologique, un électromyogramme sera demandé. En outre, certains médicaments potentialisant les effets neurologiques d'une part et l'exposition répétée à la plupart des solvants organiques pouvant être à l'origine de troubles neuropsychiques (irritabilité, mémoire...) d'autre part, il en sera tenu compte au cours des visites systématiques.

- Un dosage urinaire de la 2,5-hexanedione peut être réalisé pour apprécier l'exposition au *n*-hexane. Une concentration de 5 mg/l dans les urines, prélevées en fin de poste, correspond à une exposition de 50 ppm de *n*-hexane, à condition qu'il n'y ait aucune interférence avec d'autres solvants [9].

- En cas de contact avec la peau, retirer les vêtements souillés et laver à grande eau pendant 15 minutes. 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 minutes. Consulter un ophtalmologiste s'il apparaît une douleur, un rougeur oculaire ou une gêne visuelle.

- En cas d'inhalation, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires.

- En cas d'ingestion, ne pas provoquer de vomissement mais faire absorber du charbon médical activé si le sujet est conscient.

- Dans les deux derniers cas, placer la victime en position latérale de sécurité si elle est inconsciente ; en cas d'arrêt respiratoire, commencer la respiration assistée ; même si l'état initial est satisfaisant, transférer en milieu hospitalier par ambulance médicalisée, où pourront être entrepris une aspiration gastrique éventuelle, une surveillance de l'état de conscience, des fonctions cardio-vasculaires et pulmonaires ainsi qu'un traitement symptomatique en milieu de réanimation si besoin est.

### Bibliographie

1. Exxsol Hexane - Fiche d'information. Paris, Société Française Exxon Chemical, 1985.
2. Hexane technique et Hexane 200 - Fiches de données de sécurité. Paris, C.R.D. Total France, 1987.
3. Hexanes - Fiches de données de sécurité. Paris, Shell Chimie, 1985.
4. Occupational health guideline for hexane. Cincinnati, NIOSH/OSHA, 1978.
5. Кирк-Отмер - Encyclopedia of chemical technology, 3<sup>e</sup> éd., vol. 12. New York, John Wiley and sons, 1980, pp. 926-929.
6. Norme NF X 43-252 - Qualité de l'air. Air des lieux de travail. Échantillonnage et analyse des polluants gazeux sur charbon actif. Prélèvement par pompage. Paris, AFNOR, 1987.
7. NIOSH manual of analytical methods, 3<sup>e</sup> éd., vol. 2. Cincinnati, NIOSH, 1984, méthode 1500.
8. Criteria for a recommended standard - Occupational exposure to alkanes (C5-C8). Cincinnati, DHEW (NIOSH), 1977, 129 p.
9. Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 5<sup>e</sup> éd. Cincinnati, ACGIH, 1986, pp. 305-307 et BEI 15 - BEI 17.
10. Ethel Browning's toxicity and metabolism of industrial solvents, 2<sup>e</sup> éd., vol. 1. Amsterdam, Elsevier, 1987, pp. 291-296, 327-335 et 391.
11. Patty's industrial hygiene and toxicology, 3<sup>e</sup> éd., vol. II B. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 3186-3188.
12. *n*-Hexane - Toxicity Review 8. Sheffield, HMSO (HSE), 1988, 95 p.
13. Boudene C - *n*-Hexane. Paris, Encyclopédie médico-chirurgicale, Intoxications 16041 B<sup>2</sup>, 1-1988, 6 p.
14. Matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives. Réglementation. Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1228.
15. Cuves et réservoirs - Recommandations C/NAM R 119 et R 276. INRS. ■