

Épreuve EP1

ANALYSE, ORGANISATION ET COMMUNICATION PROFESSIONNELLE

Durée : 3h00

Coefficient : 4

Du minéral

au pigment blanc

LE DIOXYDE DE TITANE

DOSSIER RESSOURCE

REMARQUES :

Toutes les parties sont indépendantes.

Le dossier travail doit être rendu dans son *intégralité* à la fin de l'épreuve, avec la copie.

L'expression écrite et la présentation seront prises en compte lors de la correction.

CAP INDUSTRIES CHIMIQUES		RESSOURCES
Épreuve : EP1 – Analyse, organisation et communication professionnelle		Session 2009
Durée : 3h00	Coefficient : 4	Page 1 sur 10

Le dossier comporte 10 pages.

SOMMAIRE

Dossier Ressources

Description du procédé	3
Utilisations industrielles	4
Schéma de procédé	5
Données	6
Fiche toxicologique de l'acide sulfurique	7 à 10

CRDP LORRAINE

CAP INDUSTRIES CHIMIQUES		RESSOURCES
Épreuve : EP1 – Analyse, organisation et communication professionnelle		Session 2009
Durée : 3h00	Coefficient : 4	Page 2 sur 10

Du minéral au pigment blanc : le dioxyde de titane.

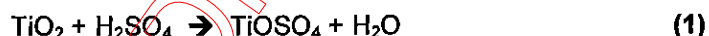
La couleur blanche de référence est obtenue à partir d'un pigment d'origine naturelle : le dioxyde de titane. Cet oxyde métallique est présent dans un minéral, appelé ilménite, que l'on trouve essentiellement en Norvège et en Finlande. Dans cette roche, le titane est associé au fer sous forme d'oxydes mixtes, ce qui empêche une séparation physique de l'oxyde de titane TiO_2 . Il faut donc procéder à une séparation chimique pour obtenir le pigment blanc pur.

Le principal procédé d'obtention de l'oxyde de titane pigmentaire utilise l'acide sulfurique à chaud. La France contribue, par ce procédé, à 6% de la production mondiale de pigment blanc, au sein de deux unités de production.

L'usine située à Calais produit 100 000 t de TiO_2 pur par an, soit 44% de la production française.

Description du procédé :

Dans un premier temps la roche brute est broyée afin de faciliter la séparation chimique des oxydes de fer et de titane. Elle est ensuite envoyée dans une tour d'attaque où de l'acide sulfurique concentré (à 95% environ) est injecté à 200°C. L'acide va attaquer les différents oxydes contenus dans le minéral selon les équations chimiques suivantes :



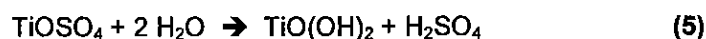
Les sulfates de fer vont pouvoir être séparés de la solution formée par cristallisation. Auparavant la solution est réduite par ajout de fer (feuillards), de manière à transformer et éliminer toute trace du fer trivalent (peu cristallisable) produit par la réaction (3). La réduction se traduit par l'équation suivante :



La solution noire subit alors une décantation pour éliminer les boues inattaquées, puis une cristallisation par refroidissement à 20°C. Cette opération a pour but de récupérer le sulfate de fer, après essorage, en vue d'une revalorisation dans le traitement des effluents.

CAP INDUSTRIES CHIMIQUES		RESSOURCES
Épreuve : EP1 – Analyse, organisation et communication professionnelle		Session 2009
Durée : 3h00	Coefficient : 4	Page 3 sur 10

Après une filtration de sécurité, la solution contenant le dioxyde de titane est envoyée dans un évaporateur sous vide afin d'y subir une concentration. A l'issue de cette étape, la solution est prête à subir une hydrolyse à 110°C, se traduisant par l'équation de réaction suivante :



Le gel d'hydroxyde de titane ainsi formé est filtré. Afin d'éliminer toutes les impuretés résiduelles (Fe, Cr, ...), le gel subit un traitement réducteur lors d'un premier lavage. Le gel subit une nouvelle filtration dans le but d'ôter les acides résiduaire. Un second lavage à l'eau est suivi d'une filtration de contrôle.

A ce stade du procédé, le gel d'hydroxyde est envoyé dans un four rotatif où il subit une calcination à 1000°C. Un additif de texture ou de couleur est ajouté à ce stade. En sortie du four, le pigment brut subit un broyage sec, puis est conditionné en vue d'un stockage et d'une utilisation ultérieure.

Utilisations industrielles :

Les propriétés optiques, la stabilité chimique et l'innocuité du pigment blanc de dioxyde de titane permettent de l'utiliser dans un grand nombre de produits.

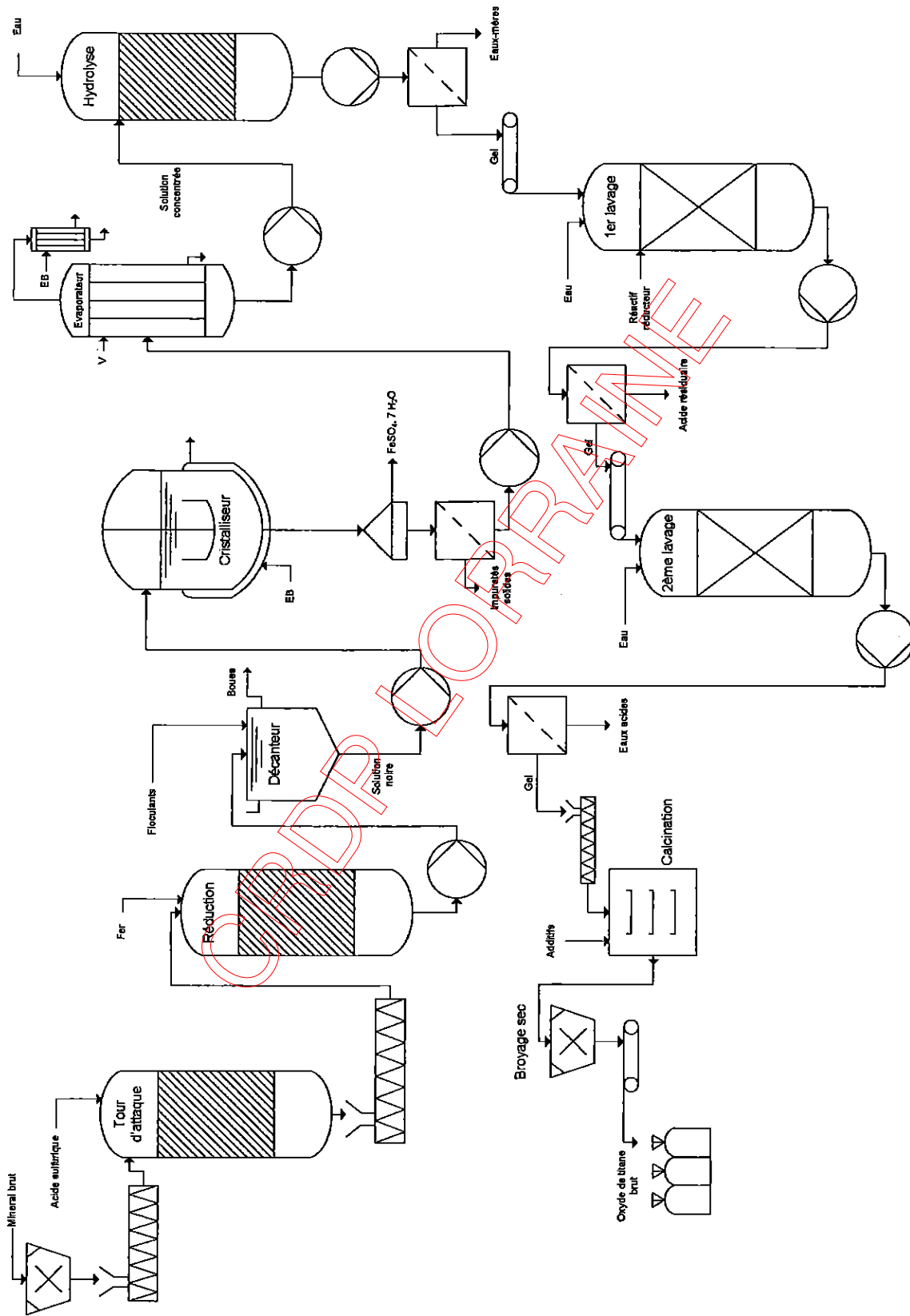
Incorporé dans le bitume des routes situées sous les tunnels, il donne une chaussée claire permettant un meilleur éclairage du tunnel.

Il est aussi utilisé dans la fabrication des céramiques utilisées comme élément chauffant de petits appareils électroménagers : cafetières électriques, plaques chauffantes, chauffe-biberons. La résistance électrique de la céramique augmente avec la température. Lorsque la température voulue est atteinte, la résistance est suffisante pour empêcher le passage du courant électrique et ainsi arrêter le chauffage, puis le régler.

Le dioxyde de titane est actuellement le meilleur des pigments blancs, il est aussi largement utilisé dans l'industrie des peintures, des encres, en papeterie, cosmétique, ...

CAP INDUSTRIES CHIMIQUES		RESSOURCES
Épreuve : EP1 – Analyse, organisation et communication professionnelle		Session 2009
Durée : 3h00	Coefficient : 4	Page 4 sur 10

CAP Industries Chimiques
Session 2009



RESSOURCES	
CAP INDUSTRIES CHIMIQUES	Session 2009
Épreuve : EP1 – Analyse, organisation et communication professionnelle	
Durée : 3h00	Page 5 sur 10
Coefficient : 4	

Données :

❖ **Masse Molaire** (en g.mol⁻¹) :

Ti ⇨ 47,9	H ⇨ 1	TiO ₂ ⇨ 79,9	
Fe ⇨ 55,9		FeO ⇨ 71,9	H ₂ SO ₄ ⇨ 98
O ⇨ 16	S ⇨ 32	Fe ₂ O ₃ ⇨ 159,8	

❖ **Solubilité de FeSO₄ dans l'eau :**

S_{80°C} = 48,6g / 100g

S_{20°C} = 15,65g / 100g

❖ **Minerai d'ilménite norvégienne, teneur en différents oxydes :**

TiO ₂ = 44,7%	FeO = 33,4%	Fe ₂ O ₃ = 13%
	Autres = 8,9%	

❖ **Formulaire :**

$n = \frac{m}{M}$	$w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$	$S_{\theta} = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}}$
n : nombre de moles (mol)	w : titre massique	S _θ : solubilité à la température θ
m : masse (g)	m _{soluté} : masse solute (g)	m _{soluté} : masse soluté (g)
M : masse molaire (g/mol)	m _{solution} : masse solution (g)	m _{solvant} : masse solvant (g)

Acide sulfurique

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



Numéro CAS
N° 7664-93-9

Numéros CE
index N° 007-005-00-7
(mélange sulfo-nitrique, conc $HNO_3 > 30\%$)
index N° 016-019-00-2
(oléum, 20 % ≤ conc $SO_3 ≤ 65\%$)
index N° 016-020-00-8
(solutions aqueuses)
EINECS N° 231-639-5
(solutions aqueuses)

CARACTERISTIQUES

fumées blanchâtres et lourdes, d'odeur piquante et pénétrante.

Utilisation

- Fabrication d'engrais (superphosphates).
- Industrie des textiles artificiels
- Décapage en sidérurgie.
- Lessivage des minerais.
- Industrie du pétrole.
- Fabrication de nombreux produits chimiques.
- Agent de sulfonation et de déshydratation...

Propriétés chimiques [1 à 7]

Sous l'action de la chaleur, l'acide sulfurique se décompose en trioxyde de soufre et en eau. La réaction est pratiquement complète vers 450 °C. A température plus élevée, le trioxyde de soufre est lui-même dissocié en dioxyde de soufre et en oxygène.

L'acide sulfurique concentré est un produit oxydant et déshydratant (effet variable suivant la concentration).

Il réagit vivement avec de nombreuses matières organiques, les métaux en poudre, les carbures, chlorates, chromates, permanganates, nitrates, fulminates, le fluosilicium en produisant une très grande quantité de chaleur. La réaction peut être explosive.

Si l'on verse de l'eau sur de l'acide sulfurique concentré, celui-ci « explose » littéralement ; cette réaction violente et dangereuse est accompagnée de projection de liquide.

L'acide sulfurique concentré réagit violemment avec les bases fortes anhydres ou en solutions concentrées.

Les principaux métaux usuels sont attaqués par l'acide sulfurique avec dégagement d'hydrogène. L'acide dilué attaque le zinc, le fer, certaines fontes et le cuivre, mais il n'a pas d'action sur le plomb. L'acide sulfurique concentré n'a pas d'action sur le fer, l'acier et la fonte à froid ; à chaud, presque tous les métaux usuels réagissent y compris certaines fontes.

Propriétés physiques [1 à 6]

L'acide sulfurique pur se présente sous la forme d'un liquide incolore, inodore, à consistance sirupeuse ; diverses impuretés le colorent souvent en jaune brun.

A l'air et à la température ordinaire, l'acide sulfurique n'est pas volatil et ne produit pas de fumées. A partir de 30 °C, il émet des vapeurs. A l'ébullition, elles sont lourdes, blanchâtres et piquantes.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 98,08

Point de fusion : 10,49 °C

Point d'ébullition : 290 °C avec décomposition en trioxyde de soufre et eau

Densité (D_4^{20}) : 1,836

On trouve dans le commerce des solutions aqueuses à diverses concentrations.

L'acide sulfurique fumant ou « oléum » résulte de la dissolution en proportions variables du trioxyde de soufre dans l'acide sulfurique. Les oléums sont des liquides denses et visqueux rappelant l'huile, incolores ou plus ou moins colorés en brun suivant leur degré de pureté. Ils émettent à température normale des

Réceptacles de stockage

Le stockage de l'acide sulfurique concentré s'effectue généralement dans des réceptacles en acier inoxydable.

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



C - Coronal

ACIDE SULFURIQUE ... (≥ 15 %)

- R 35 - Provoque de graves brûlures.
S 26 - En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S 30 - Ne jamais verser de l'eau dans ce produit.
S 45 - En cas d'accident ou de maladie consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
Z 31-639-5 - Etiquetage CE.

* Mise à jour de l'édition 1988 portant sur la réglementation seulement.

CAP INDUSTRIES CHIMIQUES		RESSOURCES
Épreuve : EP1 - Analyse, organisation et communication professionnelle		Session 2009
Durée : 3h00	Coefficient : 4	Page 7 sur 10

CAP Industries Chimiques

Session 2009

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Appareil Draeger équipé du tube réactif acide sulfurique 1/a.
- Prélèvement sur tube de gel de silice, dosage par chromatographie ionique après désorption par l'éluant [8].
- Prélèvement sur filtres PVC (aérosols) associés à des filtres cellulose imprégnés de carbonate de sodium (polluants gazeux), dosage par chromatographie ionique [9].

RISQUES

Risques d'incendie

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

En cas d'incendie où est impliqué l'acide sulfurique, l'agent d'extinction préconisé est le dioxyde de carbone. Eviter tout contact de l'acide avec l'eau.

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.

Éloigner si possible de la zone sinistrée les récipients contenant de l'acide sulfurique.

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

Aiguë [10 à 15]

La DL 50 par voie orale chez le rat est de 2 140 mg/kg.

L'administration orale d'acide sulfurique produit des lésions caustiques sévères du tube digestif lorsque le pH de la solution est inférieur à 1,5. L'administration précoce d'eau aggrave ces lésions car elle augmente la quantité de liquide présente dans l'estomac sans modifier sensiblement son acidité.

L'exposition à des aérosols sulfuriques est responsable d'une irritation des voies respiratoires dont l'intensité dépend de la concentration atmosphérique d'acide, des caractéristiques de l'aérosol, de la durée d'exposition et de la sensibilité des animaux exposés. Ainsi, les CL 50 déterminées chez le cobaye varient entre 18 et 109 mg/m³ pour une exposition de 8 h. Pour une exposition de 2 h, chez le rat et la souris, la CL 50 est respectivement de 510 mg/m³ et 320 mg/m³. L'un des témoins les plus sensibles de l'effet irritant

de l'acide sulfurique est la modification du diamètre des voies aériennes. Une bronchoconstriction apparaît, dès 0,1 mg/m³ pendant 1 h chez le cobaye. Les particules de diamètre inférieur ou égal à 1 µm sont les plus irritantes.

L'acide sulfurique modifie la clairance du mucus dans les voies respiratoires. Il accélère au niveau des grosses bronches et la diminue dans les voies aériennes de petit calibre. A faibles concentrations, le premier phénomène est prédominant ; aux concentrations élevées, c'est le second.

Des lésions caustiques de l'arbre respiratoire apparaissent à des concentrations beaucoup plus élevées et pour des durées d'exposition beaucoup plus longues que celles où l'on note des altérations fonctionnelles. Lorsque les aérosols sont constitués de particules de diamètre inférieur à 1 µm, les lésions du bas appareil sont les plus précoces.

Chez le cobaye, les doses létales sont d'autant plus faibles que la taille des particules constituant l'aérosol est plus grande ; à fortes concentrations, la cause de la mort est un bronchospasme.

Une étude a montré l'apparition d'une hyperactivité bronchique après une exposition unique à l'acide sulfurique (19 mg/m³ pendant 1 heure) chez les cobayes que l'aérosol avait rendus dyspnéiques.

Des solutions concentrées d'acide sulfurique (pH ≤ 1,5) sont caustiques pour la peau et les muqueuses oculaires. La gravité des lésions produites dépend de la concentration de la solution, mais aussi de la quantité appliquée et du temps de contact.

Subaiguë, chronique [16 à 18]

De nombreuses études des effets de l'exposition prolongée (supérieure à 12 heures) ou répétée à des aérosols d'acide sulfurique sont publiées.

Des lésions macroscopiques de l'arbre respiratoire ne sont décrites que pour des expositions à des concentrations élevées. Chez le cobaye, qui est l'une des espèces les plus sensibles, une pneumopathie interstitielle et un œdème alvéolaire sont notés dès 2 mg/m³ pendant 5 jours, mais, dans une autre expérimentation, 10 mg/m³ 6 h par jour pendant 8 mois, n'entraînent que des lésions histologiques discrètes. Chez le rat et le singe, des expositions continues de 7 jours respectivement à des concentrations de 172 mg/m³ et 502 mg/m³ ne produisent pas d'atteinte décelable macroscopiquement.

En revanche, l'examen histologique, les mesures de la clairance du mucus, de la réactivité bronchique et de la résistance des voies aériennes permettent de déceler des anomalies pour des expositions à des concentrations beaucoup plus faibles (inférieures à 1 mg/m³).

Les lésions produites dépendent aussi de la taille des particules constituant l'aérosol. En deçà d'un micromètre, les aérosols sont d'autant plus irritants que le diamètre des particules est plus grand. De un à cinq micromètres, les données publiées sont

discordantes ; ainsi, chez le cobaye, les particules de 0,9 µm semblent plus irritantes que celles de 4 µm, alors que celles de 1 µm sont mieux tolérées que celles de 1,5 µm. Au delà de 5 µm, les particules se déposent dans les voies aériennes supérieures, les petites bronches et les alvéoles sont indemnes.

Toxicité sur l'homme

Aiguë [11, 19 à 21]

L'acide sulfurique est une substance corrosive pour la peau et les muqueuses en contact. L'intensité et la nature des lésions qu'il provoque dépendent de plusieurs facteurs :

- concentration initiale du produit ou des aérosols inhalés,
- durée de l'exposition,
- variations interindividuelles de la tolérance à l'acide sulfurique...

Ainsi, il a été observé, pour des expositions brèves à des concentrations faibles ou modérées d'aérosols inhalés, variant de 0,35 à 3 mg/m³, des effets d'intensité variable tels que :

- une accélération du rythme respiratoire,
- une sensation d'irritation des voies aériennes supérieures,
- un syndrome obstructif modéré chez des sujets sans antécédent particulier,
- une diminution de la conductance épithéliale des voies aériennes avec hyperactivité bronchique.

La tolérance des asthmatiques est moins bonne : un syndrome obstructif distal et une augmentation de la clairance mucociliaire peuvent apparaître pour des concentrations beaucoup plus faibles et des durées d'exposition beaucoup plus brèves.

L'exposition à de fortes concentrations d'acide sulfurique provoque immédiatement une irritation intense des muqueuses oculaires et respiratoires : hyperémie conjonctivale, larmoiement, douleurs oculaire et rétro-sternale, toux, dyspnée. A l'arrêt de l'exposition, la symptomatologie s'amende, mais il faut craindre la survenue retardée d'un œdème pulmonaire lésionnel. Secondairement, la surinfection bactérienne est habituelle, l'hypersécrétion bronchique et la desquamation de la muqueuse brûlée sont responsables d'obstructions tronculaires et d'atélectasies. A terme, des séquelles respiratoires (sténoses bronchiques, bronchiectasies, emphyème, fibrose pulmonaire) et oculaires (opacités cornéennes, glaucome, cataracte) sont faibles.

L'ingestion d'une solution concentrée d'acide sulfurique (pH ≤ 1,5) est immédiatement suivie de douleurs buccales, rétro-sternales et épigastriques. Les vomissements sont fréquents et généralement sanglants. L'examen oropharyngé et la fibroscopie œsogastro-duodénale révèlent une irritation intense et des ulcérations plus ou moins étendues du tractus digestif supérieur. Le bilan biologique montre une acidose métabolique et une élévation des enzymes tissulaires, témoignant de la nécrose. L'hyperleucocytose est constante. Les complications qui peuvent survenir dans les jours suivant l'ingestion

CAP INDUSTRIES CHIMIQUES		RESSOURCES
Épreuve : EP1 – Analyse, organisation et communication professionnelle		Session 2009
Durée : 3h00	Coefficient : 4	Page 8 sur 10

sont : des hémorragies digestives, des perforations œsophagiennes ou gastriques, un choc (secondaire à une perforation ou à une hémorragie massive), une acidose métabolique intense et/ou une 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.

Les projections cutanées ou oculaires de solutions concentrées d'acide sulfurique sont responsables de lésions caustiques locales sévères, si une décontamination n'est pas rapidement réalisée. En cas d'atteintes oculaires, des séquelles invalidantes sont possibles : opacités cornéennes, cataracte, glaucome...

Chronique [18]

Les études épidémiologiques de populations exposées professionnellement à des aérosols d'acide sulfurique sont peu nombreuses :

- chez 124 ouvriers d'une usine de production d'acide sulfurique, les seules anomalies signalées sont une augmentation de la fréquence de l'emphysème et des érosions dentaires,

- dans une entreprise italienne, 57 ouvriers exposés n'avaient pas de signe d'irritation oculaire ou respiratoire. L'incidence de la pathologie respiratoire n'était pas augmentée. En revanche, les troubles digestifs étaient fréquents,

- dans une fabrique britannique d'accumulateurs, les arrêts de travail et les bronchites étaient plus fréquents chez les ouvriers exposés à l'acide sulfurique ($m : 1,4 \text{ mg/m}^3$).

- une étude égyptienne signale une incidence élevée des érosions dentaires et des bronchites chez 33 ouvriers exposés à de fortes concentrations d'acide sulfurique ($13-35 \text{ mg/m}^3$). Le tabagisme, plus important chez les individus exposés que chez les témoins, rend difficile l'interprétation des troubles respiratoires.

- chez 248 ouvriers d'une fabrique d'accumulateurs, les seules anomalies corrélées à l'exposition à l'acide sulfurique étaient une discrète diminution de la capacité vitale aux épreuves fonctionnelles respiratoires et, surtout, une incidence élevée d'érosions dentaires. Ces dernières lésions étaient notées, même après une exposition brève à des concentrations modérées (des $0,23 \text{ mg/m}^3$ pendant 4 mois).

Deux autres études épidémiologiques mettent en évidence la grande fréquence des érosions dentaires chez les travailleurs exposés à des aérosols d'acide sulfurique.

Cancérogénicité [22]

L'étude rétrospective de 50 cas de cancers des voies aériennes supérieures, diagnostiqués dans une usine de production d'éthanol entre 1944 et 1980, a mis en évidence une liaison significative cancer-exposition à l'acide sulfurique. Cette liaison est particulièrement forte pour les tumeurs laryngées. Cette seule étude ne permet pas, pour l'instant, de conclure sur le pouvoir cancérogène éventuel de l'acide sulfurique.

Valeurs limites d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour l'acide sulfurique 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 respectivement à 3 mg/m^3 et 1 mg/m^3 .

REGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1° Règles générales de prévention des risques chimiques

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

2° Aération et assainissement des locaux

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

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

- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (J.O. du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3° Prévention des incendies

- Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.

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

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

4° Cuves et réservoirs

- Article R. 233-48 du Code du travail et circulaire du ministère du Travail du 11 avril 1952 (non parue au J.O.).

5° Valeurs limites d'exposition

- Circulaire du ministère du Travail du 10 mai 1984 (non parue au J.O.).

6° Maladies de caractère professionnel

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

7° Classification et étiquetage

a) des solutions aqueuses d'acide sulfurique en contenant 5 % ou plus

= arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994) qui prévoit les étiquetages suivants :

conc. $\geq 15\%$ C ; R 35,

5 % \leq conc. < 15 % XI ; R 36/38

b) des oléums (20 % $\text{SO}_3 \leq$ conc. $\leq 65\%$ SO_3)

= arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994), qui prévoit l'étiquetage suivant :

Corrosif R 35

Irritant R 37-14

c) des mélanges sulfo-nitriques contenant plus de 30 % d'acide nitrique

= arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994), qui prévoit l'étiquetage suivant :

Comburant R 8

Corrosif R 35

d) des préparations renfermant de l'acide sulfurique ou un mélange sulfo-nitrique

= arrêté du 21 février 1990 modifié (J.O. du 24 mars 1990) : des limites de concentration sont fixées pour l'acide sulfurique à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994.

8° Travaux interdits

- Article R. 234-21 du Code du travail concernant certains travaux interdits aux jeunes travailleurs âgés de moins de dix-huit ans (fabrication et manutention de l'acide sulfurique fumant ou oléum).

Protection de l'environnement

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

- n° 1610, fabrication de l'acide sulfurique à plus de 25 % ;

- n° 1611, emploi ou stockage de l'acide sulfurique à plus de 25 % ;

- n° 1612, emploi ou stockage d'acide sulfurique fumant, d'acide chlorosulfurique ou d'oléum ;

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

Protection de la population

Décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations vénéneuses (articles R. 5148 à R. 5170 du Code de la Santé publique) (J.O. du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (J.O. du 13 octobre 1990) :

- détention dans des conditions déterminées,

- étiquetage (cf 7°).

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport par route et chemin de fer

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

1831-Acide sulfurique fumant

• Classe : 8

• Chiffre/lettre : 1/a

• Étiquettes : 8 et 8.1

• Code danger : X688

• Code matière : 1831

CAP INDUSTRIES CHIMIQUES		RESSOURCES
Épreuve : EP1 - Analyse, organisation et communication professionnelle		Session 2009
Durée : 3h00	Coefficient : 4	Page 9 sur 10

1830-Acide sulfurique (plus de 51 % d'acide sulfurique)

- Classe : 8
- Code danger : 80
- Chiffre/lettre : 1^b
- Code matière : 1830
- Étiquette : n° 8

2796-Acide sulfurique (pas plus de 51 % d'acide sulfurique)

- Classe : 8
- Code danger : 80
- Chiffre/lettre : 1^b
- Code matière : 2796
- Étiquette : n° 8

1832-Acide sulfurique résiduaire

- Classe : 8
- Code danger : 80
- Chiffre/lettre : 1^b
- Code matière : 1832
- Étiquette : n° 8

2° Transport par air

- IATA.

3° Transport par mer

- IMDG.

RECOMMANDATIONS

I. Au point de vue technique

Stockage

- Stocker l'acide sulfurique dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires et à l'écart de toute source d'ignition ou de chaleur. Le produit sera tenu éloigné des matériaux combustibles (bois, papiers), des composés inflammables (solvants), des bases, des réducteurs.
- Bannir de la construction et du local tout métal ou objet métallique susceptible de réagir avec dégagement d'hydrogène au contact de l'acide sulfurique.
- Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au dehors.
- Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages (toutefois maintenir si possible le produit dans l'emballage d'origine). Les récipients métalliques seront dégazés périodiquement.
- Les citernes fermées doivent être pourvues d'évents de section suffisante pour évacuer l'air au moment du remplissage ou pour le faire pénétrer au moment de la vidange. Ces ouvertures seront munies d'un dispositif de dessiccation d'air destiné à éviter l'entrée d'humidité dans les réservoirs d'acide concentré.
- Il est recommandé, dans certains cas, de munir les réservoirs d'une tuyauterie de trop plein permettant, éventuellement, l'écoulement de l'excès de liquide vers la cuve d'alimentation ou vers un récipient annexe de récupération.
- 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 est manipulé l'acide sulfurique. 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 d'aérosols ou de vapeurs d'acide sulfurique. 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.

• Contrôler fréquemment et régulièrement la teneur de l'atmosphère en acide sulfurique.

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

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

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

• Pour les dilutions avec de l'eau, verser lentement l'acide dans l'eau par petites quantités et en agitant sans arrêt. **Ne jamais verser l'eau dans l'acide.** Chaque fois que la chose est possible, utiliser des appareils de mélange appropriés.

• Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'acide sulfurique ou ses solutions aqueuses sans prendre les précautions d'usage (23).

• Ne pas rejeter l'acide sulfurique 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).

II. Au point de vue médical

• Éloigner des postes comportant un risque d'exposition les sujets atteints d'affections cutanées, cardio-pulmonaires chroniques ou de troubles du tractus digestif supérieur. L'examen clinique d'embauchage pourra être utilement complété par une radiographie pulmonaire et des 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 bronchopulmonaire et digestive ; les examens complémentaires d'embauchage pourront être également répétés à intervalles réguliers si nécessaire.

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

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

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

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

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

• En cas d'ingestion de solutions concentrées, dont le pH est inférieur à 1,5, ou de solutions dont le pH n'est pas connu, quelle que soit la quantité absorbée, ne pas faire boire et ne pas tenter de provoquer 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.

Bibliographie

1. Acide sulfurique - Fiche de données de sécurité. Paris, Rhône-Poulenc, 1986.
2. PASCAL P. - Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1961, tome XII, pp. 1299-1388.
3. KIRK OTHMER - Encyclopedia of Chemical Technology, 3^e éd., vol. 22. New York, John Wiley and sons, 1983, pp. 190-254.
4. VALLAUD A., SALMON P. - L'acide sulfurique et ses dangers. Paris, INRS, édition ED 141 (épuisé).
5. Toxic and hazardous industrial chemicals safety manual for handling and disposal with toxicity and hazard data. Tokyo,

CAP INDUSTRIES CHIMIQUES		RESSOURCES
Épreuve : EP1 - Analyse, organisation et communication professionnelle		Session 2009
Durée : 3h00	Coefficient : 4	Page 10 sur 10