

Les hydrocarbures halogénés

(chlorés, fluorés, bromés)

1. DESCRIPTION ET UTILISATION

Cette dénomination regroupe les hydrocarbures chlorés, bromés ou fluorés. Les solvants chlorés ont eu un essor très important au xx^e siècle. En effet, utilisés dès 1920 pour leur propriétés décapantes, ils ont connu un développement spectaculaire à partir des années cinquante dans le domaine du dégraissage grâce à leur ininflammabilité. La consommation de solvants chlorés est en constante diminution depuis les années soixante-dix suite à de nouvelles réglementations visant la préservation de l'environnement et de la santé.

Les dérivés halogénés constituent la classe de composés organiques dont les applications sont les plus diverses et les plus nombreuses dans les domaines agricole, industriel, médical et domestique.

Outre leur utilisation comme solvants, on les utilise comme intermédiaires de synthèse (pour la fabrication d'insecticides et de matières plastiques), anesthésiques (chloroforme), retardateurs de flamme (dérivés bromés), fluides frigorigènes, fluides propulseurs des générateurs d'aérosols...

Les principales utilisations des dérivés chlorés, en tant que solvants, concernent le dégraissage des métaux, le nettoyage à sec et l'extraction des principes actifs en pharmacie. Ils sont aussi utilisés comme diluants de colles, adhésifs, peintures et comme milieux de synthèse en chimie fine.

Les hydrocarbures halogénés représentaient en 2005 environ 5 % de la consommation globale de solvants neufs en France, soit approximativement 30 000 tonnes¹.

Les plus utilisés, essentiellement des hydrocarbures chlorés, sont le dichlorométhane à 46 %, le perchloroéthylène à 38 %, le trichloroéthylène à 15 % et enfin le chlorobenzène à 1 %.

En 2003, d'après l'enquête SUMER², 0,9 % des salariés étaient exposés au trichloroéthylène, 0,5 % au dichlorométhane et 0,3 % au perchloroéthylène.

Un peu de chimie

On peut trouver des hydrocarbures halogénés à l'état naturel (chlorure de méthyle dans le milieu marin par exemple), mais les solvants commercialisés sont des produits issus de la chimie de synthèse (il existe un grand nombre de procédés de préparation). Ils

Cette fiche fait partie d'une série fournissant, par famille de solvants, un condensé des connaissances utiles.

Chaque fiche présente les principales utilisations, les principaux risques, les possibilités de substitution, les mesures de prévention ainsi que des éléments de bibliographie.

1. Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004, ND 2230, INRS, 2005.

2. L'enquête SUMER (surveillance médicale des risques professionnels) a été réalisée en 2003 à l'initiative du ministère de l'Emploi et de la Solidarité auprès de 50 000 salariés.

résultent du remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène d'un hydrocarbure par un ou plusieurs atomes d'halogène : chlore (Cl), brome (Br), fluor (F).

Les dérivés halogénés sont désignés par le nom de l'hydrocarbure correspondant précédé des préfixes « chloro », « bromo » ou « fluoro » et de l'indication de la position de l'atome d'halogène. Certains dérivés halogénés sont aussi dénommés par des noms usuels.

Les solvants halogénés les plus courants sont :

- le trichloroéthylène ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$) : il est utilisé pour le dégraissage des métaux, des fibres textiles et le nettoyage à sec des vêtements ; il intervient également dans la fabrication des peintures, des vernis, des encres, des décapants... ;
- le dichlorométhane ou chlorure de méthylène (CH_2Cl_2) : il est utilisé dans l'industrie chimique pour la synthèse de nombreux produits et notamment pour les produits phytosanitaires. Il est employé dans l'industrie pharmaceutique pour l'enrobage des comprimés, dans l'industrie agroalimentaire pour la décaféination et l'extraction de certains arômes. Il intervient également dans les procédés de fabrication des circuits imprimés, on parle alors de procédé aux solvants chlorés. C'est aussi un agent de dégraissage utilisé pour remplacer le 1,1,1-trichloroéthane et un agent d'expansion des mousses polyuréthanes en substitution des fréons. Il peut servir de décapant peintures. Cet usage très répandu dans les années quatre-vingt-dix est aujourd'hui réglementé, le dichlorométhane s'avérant une substance préoccupante pour la santé humaine. En conséquence, les décapants de peinture contenant du dichlorométhane à une concentration supérieure ou égale à 0,1 % ne doivent pas être utilisés par des professionnels après le 6 juin 2012 sauf dérogation émise par les États membres lorsque le remplacement du dichlorométhane est jugé particulièrement difficile ;
- le tétrachloroéthylène ou perchloroéthylène ($\text{Cl}_2=\text{CCl}_2$) est utilisé pour le nettoyage à sec des vêtements, le dégraissage des métaux, le finissage des textiles, la synthèse des fréons et comme diluant des peintures et des vernis ;
- le chlorobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), solvant des peintures bitumineuses.

On peut aussi signaler les substances suivantes :

- monochlorométhane ou chlorure de méthyle (CH_3Cl) ;
- trichlorométhane ou chloroforme (CHCl_3) ;
- tétrachlorométhane ou tétrachlorure de carbone (CCl_4) ;
- 1,1,1-trichloroéthane ou T111 ($\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_3$) ;
- n-bromopropane ou bromure de n-propyle ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$).

Un certain nombre de substances dont le tétrachlorure de carbone, le 1,1,1-trichloroéthane, le bromométhane (ou bromure de méthyle) et le bromochlorométhane sont interdites de production et d'utilisation, sauf autorisation spécifique et réglementée, au niveau européen, dans la mesure où elles appauvrissent la couche d'ozone.

Les chlorofluorocarbones (CFC) sont des composés chimiques commercialement appelés Fréons. Ces gaz sont des dérivés chlorés et fluorés du méthane et de l'éthane.

Ininflammables, très stables et ayant la capacité d'absorber beaucoup de chaleur, la plupart de ces composés ont été largement utilisés comme produits réfrigérants, agents d'expansion des matières plastiques et gaz propulseurs d'aérosol.

Du fait de leur impact sur l'environnement, la production de ces substances est arrêtée depuis 1996 et leur interdiction de mise sur le marché et d'utilisation est effective depuis le 1^{er} octobre 2000. Ces composés seraient impliqués dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique³ et contribueraient à l'effet de serre.

Ils ont été remplacés par des molécules voisines : les hydrochlorofluorocarbones (HCFC) dont l'utilisation, en tant que solvants, est aussi interdite depuis le 1^{er} janvier 2002, à l'exception des solvants de nettoyage de précision utilisés dans l'aéronautique et l'aérospatiale pour lesquels l'interdiction est applicable depuis le 1^{er} janvier 2009.

Le cas des CFC et HCFC ne sera pas développé dans ce document.

D'autres molécules sont actuellement sur le marché, il s'agit des hydrofluoroalcanes ou HFA et les hydrofluoroéthers ou HFE.

Ils existent depuis environ dix ans en substitution des solvants présentant des inconvénients en termes de toxicologie et d'impact sur l'environnement.

Ils ont l'avantage d'être inflammables, de présenter une faible toxicité, de ne pas détruire la couche d'ozone et d'avoir un faible potentiel de réchauffement climatique.

Utilisés en phase vapeur, ils sont employés seuls ou associés soit à un alcool ou au TDE (trans-1,2-dichloroéthylène), soit à un cosolvant afin d'augmenter leur pouvoir solvant. Les applications à froid sont très peu répandues.

En cas de dégradation, les produits de décomposition peuvent être toxiques.

Ces fluides de nettoyage de précision, d'un coût élevé, restent des produits de haute technologie pour des applications à haute valeur ajoutée comme l'aéronautique, l'aérospatiale, l'électronique...

2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

À part les plus petites molécules⁴ qui sont gazeuses, tous les dérivés halogénés couramment utilisés sont des liquides incolores.

Les dérivés halogénés ont des points d'ébullition plus élevés que ceux des hydrocarbures correspondants. Ils sont moins volatils.

Les solvants chlorés ne sont pas ou peu inflammables, de même que les dérivés fluorés.

Certains dérivés bromés, quant à eux, sont considérés comme inflammables même si leur point d'éclair est difficilement

3. Couche de l'atmosphère située de 18 à 50 km d'altitude, au-dessus de la troposphère.

4. Il s'agit du chlorométhane, dichlorométhane, chloroéthane, chloroéthylène et du bromométhane.

mesurable (la méthode de mesure du point d'éclair peut être influencée par les atomes d'halogène).

Ils sont pratiquement insolubles dans l'eau mais sont de bons solvants pour de nombreux composés organiques, entre autres les corps gras.

Ils sont généralement plus fortement odorants que les hydrocarbures dont ils dérivent. Leur odeur, souvent agréable et éthérée, est détectable à des concentrations assez faibles pour certains composés : 27 ppm⁵ pour le trichloroéthylène et le perchloroéthylène, mais 200 à 300 ppm pour le chlorure de méthylène.

Les solvants commerciaux sont généralement stabilisés par de petites quantités d'additifs antioxydants qui évitent la dégradation des produits en présence d'air, de lumière ou d'humidité, ou encore lors du contact avec l'aluminium ou les métaux légers.

d'exposition unique ou répétée, des troubles neurologiques aigus (sommolence, ébriété, céphalée, vertige, coma...) en cas d'exposition à des concentrations élevées, et surtout une atteinte neurologique plus progressive en relation avec des expositions répétées. Cette encéphalopathie se traduit notamment par des troubles de la mémoire et du comportement d'aggravation progressive tant que l'exposition persiste.

Les effets spécifiques peuvent être très différents selon la substance. Toutefois, la plupart peuvent provoquer des troubles d'excitabilité cardiaque ; de nombreux dérivés chlorés et bromés entraînent des atteintes hépatiques ou rénales.

Il faut signaler l'action particulièrement sévère du chlorure de méthyle sur le système nerveux (polynévrite et atteinte du système nerveux central).

Des solvants comme le tétrachlorure de carbone, le trichloroéthylène et de façon moins certaine le chloroforme, sont susceptibles d'induire des cancers.

Le dichlorométhane peut être à l'origine d'intoxications au monoxyde de carbone par sa transformation dans l'organisme.

3. DANGERS ET RISQUES

3.1 Toxicité

Les solvants présentent des caractéristiques communes plus ou moins marquées selon la substance et en même temps des propriétés toxicologiques propres à chaque produit.

Les effets communs incluent une irritation principalement de la peau et des muqueuses (oculaire et respiratoire) en cas

3.2 Maladies professionnelles

L'exposition des salariés aux solvants halogénés, dans le cadre de leur activité professionnelle, peut provoquer des maladies reconnues et indemnisées par le régime général d'assurance maladie. Les hydrocarbures halogénés apparaissent dans plusieurs tableaux des maladies professionnelles du régime général.

Tableau n° 3		Régime général
Intoxication professionnelle par le tétrachloréthane		
<i>Date de création : Loi du 1^{er} janvier 1931</i>		<i>Dernière mise à jour : Décret du 13 septembre 1955</i>
Maladies engendrées par le tétrachloréthane	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Névrite ou polynévrite.	30 jours	Préparation, emploi, manipulation du tétrachloréthane ou des produits en renfermant, notamment : Utilisation comme matière première dans l'industrie chimique, en particulier pour la fabrication du trichloréthylène ; Emploi comme dissolvant, en particulier de l'acétate de cellulose.
Ictère par hépatite, initialement apyrétique.	30 jours	
Hépatonéphrite initialement apyrétique, ictérogène ou non.	30 jours	
Dermites chroniques ou récidivantes.	7 jours	
Accidents nerveux aigus en dehors des cas considérés comme accidents du travail.	3 jours	

Tableau n° 27		Régime général
Intoxication professionnelle par le chlorure de méthyle		
<i>Date de création : Décret du 16 mars 1948</i>		<i>Dernière mise à jour : Décret du 13 septembre 1955</i>
Maladies engendrées par le chlorure de méthyle	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Vertiges.	7 jours	Préparation, emploi, manipulation du chlorure de méthyle, notamment : Réparation des appareils frigorifiques.
Amnésie.	7 jours	
Amblyopie.	7 jours	
Ataxie.	7 jours	
Accidents aigus (coma, délire) en dehors des cas considérés comme accidents du travail.	3 jours	

5. ppm : partie par million.

Affections provoquées par les dérivés halogénés des hydrocarbures aromatiques

Date de création : Décret du 12 juillet 1936

Dernière mise à jour : Décret du 22 juin 1984

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Acné.	30 jours	Préparation, emploi, manipulation des chloronaphtalènes et des produits en renfermant, notamment : Fabrication des chloronaphtalènes ; Fabrication de vernis, enduits, produits d'entretien, pâtes à polir, etc., à base de chloronaphtalènes ; Emploi des chloronaphtalènes comme isolants électriques, en particulier dans la fabrication des condensateurs ; Préparation et emploi de lubrifiants de remplacement contenant des chloronaphtalènes. Préparation, emploi, manipulation des polychlorophényles, notamment : Emploi des polychlorophényles comme isolants électriques dans la fabrication et l'entretien des transformateurs et des condensateurs ; Emploi des polychlorophényles dans les systèmes caloporteurs et les systèmes hydrauliques.
Accidents nerveux aigus causés par le monochlorobenzène et le monobromobenzène.	7 jours	Préparation, emploi, manipulation des polybromobiphényles comme ignifugeants. Préparation, emploi, manipulation du chlorobenzène et du bromobenzène ou des produits en renfermant, notamment : Emploi du chlorobenzène comme agent de dégraissage, comme solvant de pesticides ou comme intermédiaire de synthèse ; Emploi du bromobenzène comme agent de synthèse.
Porphyrie cutanée tardive, causée par l'hexachlorobenzène, caractérisée par des lésions bulleuses favorisées par l'exposition au soleil et s'accompagnant d'élévation des uroporphyrines dans les urines.	60 jours	Préparation, emploi, manipulation de l'hexachlorobenzène, notamment : Emploi de l'hexachlorobenzène comme fongicide ; Manipulation de l'hexachlorobenzène résiduel dans la synthèse des solvants chlorés.

Affections professionnelles provoquées par les hydrocarbures aliphatiques halogénés énumérés ci-après :

dichlorométhane ; trichlorométhane ; tribromométhane ; triiodométhane ; tétrabromométhane ; chloroéthane ; 1,1-dichloroéthane ; 1,2-dichloroéthane ; 1,2-dibromoéthane ; 1,1,1-trichloroéthane ; 1,1,2-trichloroéthane ; 1,1,2,2-tétrabromoéthane ; pentachloroéthane ; 1-bromopropane ; 2-bromopropane ; 1,2-dichloropropane ; trichloroéthylène ; tétrachloroéthylène ; dichloro-acétylène ; trichlorofluorométhane ; 1,1,2,2-tétrachloro-1,2-difluoroéthane ; 1,1,1,2-tétrachloro-2,2-difluoroéthane ; 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane ; 1,1,1-trichloro-2,2,2-trifluoroéthane ; 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroéthane ; 1,2-dichloro-1,1-difluoroéthane ; 1,1-dichloro-1-fluoroéthane.

Date de création : Décret du 9 décembre 1938

Dernière mise à jour : Décret du 10 juillet 2007

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
A Troubles cardiaque aigus à type d'hyperexcitabilité ventriculaire ou supraventriculaire et disparaissant après l'arrêt de l'exposition au produit.	A 7 jours	A Préparation, emploi, manipulation des agents nocifs limitativement énumérés ci-après : trichlorométhane ; chloroéthane ; 1,1-dichloroéthane ; 1,1,1-trichloroéthane ; trichloroéthylène ; tétrachloroéthylène ; trichlorofluorométhane ; 1,1,2,2-tétrachloro-1,2-difluoroéthane ; 1,1,1,2-tétrachloro-2,2-difluoroéthane ; 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane ; 1,1,1-trichloro-2,2,2-trifluoroéthane ; 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroéthane ; 1,2-dichloro-1,1-difluoroéthane ; 1,1-dichloro-1-fluoroéthane.
B Hépatites aiguës cytolitiques à l'exclusion des hépatites virales A, B et C ainsi que des hépatites alcooliques.	B 30 jours	B Préparation, emploi, manipulation des agents nocifs limitativement énumérés ci-après : trichlorométhane ; tribromométhane ; triiodométhane ; tétrabromométhane ; 1,2-dichloroéthane ; 1,2-dibromoéthane ; 1,1,2,2-tétrabromoéthane ; pentachloroéthane ; 1,2-dichloropropane ; 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroéthane.
C Néphropathies tubulaires régressant après l'arrêt de l'exposition.	C 30 jours	C Préparation, emploi, manipulation des agents nocifs limitativement énumérés ci-après : trichlorométhane ; tétrabromométhane ; 1,2-dichloroéthane ; 1,2-dibromoéthane ; pentachloroéthane ; 1,2-dichloropropane.
D Polyneuropathies (après exclusion de la polyneuropathie alcoolique) ou neuropathies trigéminales, confirmées par des examens électrophysiologiques.	D 30 jours	D Préparation, emploi, manipulation des agents nocifs limitativement énumérés ci-après : 1-bromopropane ; 2-bromopropane ; dichloroacétylène (notamment en tant que contaminant du trichloroéthylène).
E Neuropathies optiques rétrobulbaires bilatérales confirmées par des examens complémentaires, après exclusion de la neuropathie alcoolique.	E 30 jours	E Préparation, emploi, manipulation des agents nocifs limitativement énumérés ci-après : dichloroacétylène, notamment en tant que contaminant du trichloroéthylène.
F Anémies hémolytiques de survenue brutale.	F 7 jours	F Préparation, emploi, manipulation des agents nocifs limitativement énumérés ci-après : 1,2-dichloropropane.
G Aplasies ou hypoplasies médullaires entraînant : anémies, leucopénies, neutropénies.	G 30 jours	G Préparation, emploi, manipulation des agents nocifs limitativement énumérés ci-après : 2-bromopropane.
H Manifestations d'intoxication oxycarbonée résultant du métabolisme du dichlorométhane, avec une oxycarboménie supérieure à 15 ml/litre de sang, ou une carboxyhémoglobine supérieure à 10 %.	H 3 jours	H Préparation, emploi, manipulation des agents nocifs limitativement énumérés ci-après : dichlorométhane.

3.3 Risque incendie et explosion

Dans des conditions normales d'utilisation, les produits chlorés les plus usuels sont très difficilement explosifs ou inflammables. Cependant, en cas d'incendie, les vapeurs de ces solvants se décomposent en émettant des gaz toxiques tels que le chlore, le phosgène (COCl₂), le chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique gazeux), l'oxyde de carbone... Une attention particulière doit être apportée aux mélanges de solvants. En effet, la présence d'une faible quantité de solvant halogéné en mélange avec des substances inflammables provoque l'augmentation, voire la disparition, du point d'éclair. On parle alors de « point d'éclair masqué ».

Mais le risque d'inflammation subsiste lorsque le mélange s'appauvrit en solvant halogéné au cours de l'utilisation. Ce risque doit être identifié soit par la phrase de risque R30 « Peut devenir facilement inflammable pendant l'utilisation » en application du système préexistant soit par la prescription supplémentaire EUH209 « Peut devenir facilement inflammable en cours d'utilisation » en application du règlement CLP.

3.4 Réactivité

Sous l'action combinée de températures élevées (120 °C à 400 °C selon les substances), de l'air et de rayonnements UV, les produits halogénés tendent à se décomposer en formant le plus souvent des halogénures d'hydrogène (chlorure, bromure ou fluorure d'hydrogène) corrosifs et éventuellement du phosgène très toxique (à partir des produits chlorés).

Les produits non stabilisés peuvent avoir une certaine action sur les métaux usuels et provoquer une corrosion des surfaces métalliques. Les solutions commercialisées sont stabilisées par des additifs spécifiques au type d'utilisation (chaud, froid, métaux...). Les hydrocarbures halogénés produisent des réactions violentes avec les métaux alcalins (sodium, lithium, potassium...), les métaux alcalinoterreux (calcium, magnésium...) et les solutions fortement alcalines comme la soude et la potasse.

3.5 Risque pour l'environnement

Les solvants halogénés font partie des COV⁶ (composés organiques volatils). Leur émission dans l'atmosphère contribue à la production d'ozone dans la troposphère⁷ par réaction photochimique, augmentant ainsi les risques pour les personnes asthmatiques ou souffrant d'insuffisance respiratoire. Certains sont aussi responsables de la destruction de la couche d'ozone stratosphérique.

Un autre aspect concerne la pollution des sols et des nappes phréatiques. En effet, ces solvants ne sont pratiquement pas solubles dans l'eau et moyennement biodégradables, aussi, tout rejet intempestif peut entraîner une pollution des sols préoccupante en cas de présence d'une nappe phréatique sous le site.

3.6 Reconnaître le risque

En première approche, les dangers intrinsèques des dérivés halogénés seront identifiés par leur étiquetage.

Depuis le 20 janvier 2009, un nouveau dispositif de classification et d'étiquetage est entré en vigueur (www.inrs.fr/focus/nouvel-etiquetage.html). Il s'agit du règlement européen CLP (Classification, Labelling and Packaging).

Pour les substances, les deux systèmes – le système de classification et d'étiquetage préexistant et le règlement CLP – ont coexisté jusqu'au 1^{er} décembre 2010 (voir tableau ci-après). Il en est de même pour les mélanges, anciennement appelés préparations : les deux systèmes cohabiteront jusqu'au 1^{er} juin 2015.

Cependant, les mélanges comportant des solvants halogénés ne seront pas systématiquement étiquetés comme le solvant pur. Il est donc important de connaître plus précisément la composition du mélange. L'outil d'information disponible sur les lieux de travail est la fiche de données de sécurité du produit, fiche qui doit être obligatoirement jointe à la livraison pour les produits dangereux.

Mais la connaissance des produits ne suffit pas, il faut détailler la manière de les utiliser et donc analyser le poste de travail ainsi que tout le cheminement des produits de leur réception à leur élimination.

4. PRÉVENTION DES RISQUES

4.1 Substitution

La substitution des solvants halogénés les plus dangereux doit être étudiée et, si cela est techniquement possible, il faudra les remplacer par une substance, une préparation ou un procédé qui sera moins dangereux pour la santé des travailleurs.

En premier lieu, il faut étudier le processus de travail et déterminer si la phase utilisant le solvant halogéné est réellement nécessaire. Les solutions de substitution dépendront de la tâche à accomplir.

Pour les activités de nettoyage, on envisagera d'utiliser une technologie adaptée à l'utilisation de produits lessiviels, d'autres solvants halogénés ou d'hydrocarbures pétroliers à haut point d'éclair.

L'utilisation de produits oxygénés ou de certains dérivés fluorés peut être aussi envisagée. Ils sont, cependant, plus onéreux que les solvants chlorés.

6. Un COV est un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus, à une température de 293,15 °Kelvin (20 °Celsius) ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières.

7. Couche atmosphérique la plus proche du sol.

Substance	N° CAS	Système d'étiquetage préexistant (règlement CLP modifié, annexe VI, tableau 3.2)		Règlement CLP modifié (annexe VI, tableau 3.1)	
		Symbole(s) et indication(s) de danger	Phrase(s) de risque	Pictogramme(s) et mention d'avertissement	Mention(s) de danger et mention supplémentaire de danger
Trichlorométhane	67-66-3	 Xn - Nocif	R40 R22 R48/20/22 R38	 ATTENTION	H351 H302 H373 H315
Chlorométhane	74-87-3	 F - Facilement inflammable Xn - Nocif	R12 R40 R48/20	 DANGER	H220 H351 H373
Dichlorométhane	75-09-2	 Xn - Nocif	R40	 ATTENTION	H351
Trichloroéthylène	79-01-6	 T - Toxique	R45 R68 R36/38 R67 R52/53	 DANGER	H350 H341 H319 H315 H336 H412
1-Bromopropane	106-94-5	 F - Facilement inflammable T - Toxique	R11 R60 R63 R48/20 R36/37/38 R67	 DANGER	H225 H360FD H373 H319 H335 H315 H336
Chlorobenzène	108-90-7	 Xn - Nocif N - Dangereux pour l'environnement	R10 R20 R51/53	 ATTENTION	H226 H332 H411
Tétrachloroéthylène	127-18-4	 Xn - Nocif N - Dangereux pour l'environnement	R40 R51/53	 ATTENTION	H351 H411

Signification des phrases de risque

R10	Inflammable
R11	Facilement inflammable
R12	Extrêmement inflammable
R20	Nocif par inhalation
R22	Nocif en cas d'ingestion
R38	Irritant pour la peau
R36/38	Irritant pour les yeux et la peau
R36/37/38	Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau
R40	Effet cancérigène suspecté-preuves insuffisantes
R48/20	Nocif : risques d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation
R48/20/22	Nocif : risques d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion
R45	Peut provoquer le cancer
R51/53	Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
R52/53	Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
R60	Peut altérer la fertilité
R63	Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant
R67	L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges
R68	Possibilité d'effets irréversibles

Signification des mentions de danger

H220	Gaz extrêmement inflammable
H225	Liquides et vapeurs très inflammables
H226	Liquides et vapeurs inflammables
H302	Nocif en cas d'ingestion
H315	Provoque une irritation cutanée
H319	Provoque une sévère irritation des yeux
H332	Nocif par inhalation
H335	Peut irriter les voies respiratoires
H336	Peut provoquer somnolence ou vertiges
H341	Susceptible d'induire des anomalies génétiques
H350	Peut provoquer le cancer
H351	Susceptible de provoquer le cancer
H360FD	Peut nuire à la fertilité. Peut nuire au fœtus
H373	Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée
H411	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
H412	Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

4.2 Stockage

À défaut de substitution, il faut minimiser l'emploi des solvants halogénés dangereux en veillant, par exemple, à ne stocker que les quantités nécessaires à l'utilisation pour la journée.

Le stockage est généralement effectué dans des récipients métalliques fermés (fûts ou containers) qui sont entreposés soit à l'air libre, soit dans des locaux spécifiques, munis de ventilation générale.

Pour de grandes quantités, on peut stocker en vrac dans des bacs qui posséderont un toit ou un écran flottant pour éviter toute émission à l'atmosphère.

Tous les locaux de stockage doivent être munis de cuvettes de rétention ayant la capacité de contenir au moins le contenu du plus grand réservoir ou la moitié de la totalité des réservoirs stockés.

4.3 Protection collective

Autant que faire se peut, les opérations industrielles doivent être effectuées en circuit fermé. Les locaux de travail seront correctement ventilés (ventilation générale).

Les quelques manipulations manuelles inévitables doivent être effectuées à un poste de travail muni d'un dispositif d'aspiration des vapeurs à leur source d'émission.

Dans la pratique, il est recommandé de minimiser l'exposition respiratoire dans les locaux de travail en respectant les valeurs limites d'exposition professionnelle du tableau ci-dessous.

Substance	N° CAS	VL 8 h (ppm)	VL 8 h (mg/m ³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m ³)
Trichloroéthylène	79-01-6	75	405	200	1 080
Tétrachloroéthylène	127-18-4	50	335	/	/
Dichlorométhane	75-09-2	50	180	100	350
Chlorométhane	74-87-3	50	105	100	210
Trichlorométhane	67-66-3	2	10	50	250
Chlorobenzène	108-90-7	5	23	15	70

N° CAS : classification des substances chimiques du Chemical Abstract Service.

La VL 8 h est une valeur destinée à protéger les travailleurs des effets à long terme, mesurée ou estimée sur la durée d'un poste de travail soit 8 heures.

La VLCT (valeur limite court terme) est une valeur destinée à protéger les travailleurs des effets des pics d'exposition. Elle se rapporte à une durée de référence de 15 minutes (sauf indication contraire).

4.4 Protection individuelle

Toute manipulation manuelle de solvants halogénés ou de préparations en contenant doit s'assortir des précautions ci-dessous.

• Éviter l'inhalation des vapeurs

Pour des travaux exceptionnels de courte durée dans des atmosphères polluées par des vapeurs de solvants ou en cas d'urgence, il est nécessaire de porter des appareils de protection respiratoire.

En cas d'utilisation de masque à cartouche, le type de filtre à utiliser est désigné par une bande de couleur marron et accompagné :

- soit par le marquage A₁, A₂ ou A₃, sachant que la classe 3 correspond à la plus grande capacité de piégeage, pour les gaz et vapeurs organiques dont le point d'ébullition est supérieur à 65 °C ;

- soit par le marquage AX pour les composés dont le point d'ébullition est inférieur à 65 °C.

Quelques exemples sont présentés dans le tableau ci-dessous.

	Type de filtre
Trichloroéthylène	A
Tétrachloroéthylène	A
Dichlorométhane	AX
Chlorométhane	AX
Trichlorométhane	AX ou A
Chlorobenzène	A

• Éviter le contact cutané

Dès lors qu'il y a probabilité de contact avec la main, il s'avère indispensable de porter des gants de protection appropriés à la tâche effectuée et au produit manipulé.

Le tableau ci-dessous présente les résultats d'essais de laboratoire concernant la résistance de matériaux constitutifs des gants à quelques solvants halogénés.

Il s'agit de résultats globalisés ne fournissant que des indications. En effet, la résistance des gants dépend non seulement de la matière mais aussi de l'épaisseur du gant, du processus de fabrication du gant et des conditions réelles d'utilisation.

De plus, il apparaît une grande variabilité des résultats pour certains matériaux. Il est donc indispensable de contacter plusieurs fournisseurs qui sont les plus à même de proposer la protection adéquate.

	Caoutchouc Butyle	Latex	Néoprène	Nitrile	Polyéthylène	PVA ¹	PVC ²
Trichloroéthylène	—	—	—	—	—	++	—
Tétrachloroéthylène	—	—	—	+	—	++	—
Dichlorométhane	—	—	—	—	—	++	—
Chlorométhane (gaz)	++	—	=	+	—	/	—
Trichlorométhane	—	—	—	—	—	++	—
Chlorobenzène	—	—	—	—	/	++	—

Légende

++ recommandé (résistance supérieure à 8 heures)

+ recommandé (résistance supérieure à 4 heures)

= à utiliser avec précaution (courtes périodes d'utilisation, produits peu dangereux)

— le gant laisse passer le produit ou se dégrade

/ pas d'information

¹ Alcool polyvinylique, ne résiste pas à l'eau ni aux solutions aqueuses

² Chlorure de polyvinyle

4.5 Protection de l'environnement

Suspectés d'être à l'origine de la dégradation de la couche d'ozone stratosphérique, quelques solvants halogénés ont été interdits de production et d'utilisation, sauf autorisation spécifique et réglementée, par un règlement européen qui fait suite à plusieurs accords internationaux.

Sont concernés l'ensemble des CFC (chlorofluorocarbones), les HCFC (hydrochlorofluorocarbones), les hydrobromofluorocarbones, le tétrachlorure de carbone et le T111 (1,1,1-trichloroéthane).

De plus, les rejets atmosphériques des autres solvants halogénés sont fortement limités et réglementés dans le cadre des directives dites COV.

Dans la plupart des cas, ces solvants devront être utilisés en circuit fermé afin d'éviter toute émission dans l'atmosphère et respecter ainsi les valeurs d'émission imposées par les directives européennes (1999/13/CE et 2004/42/CE).

Les solvants halogénés usés sont assimilés à des déchets industriels spéciaux. Ils peuvent être régénérés par distillation ou, lorsqu'ils sont trop pollués ou dégradés, détruits par incinération dans des centres de traitement.

POUR EN SAVOIR PLUS

Fiches toxicologiques de l'INRS

- FT 8. Tétrachlorométhane.
- FT 22. Trichloroéthylène.
- FT 23. Chlorobenzène.
- FT 26. 1,1,1-Trichloroéthane.
- FT 29. Tétrachloroéthylène ou perchloroéthylène.
- FT 34. Dichlorométhane.
- FT 54. 1,2-Dichloroéthane.
- FT 63. 1,2-Dichloropropane.
- FT 64. Chlorométhane.
- FT 67. Bromométhane.
- FT 79. 1,2-Dichloroéthylène.
- FT 82. Chloroforme ou trichlorométhane.
- FT 86. 1,2-Dibromoéthane.
- FT 142. Chlorodifluorométhane.
- FT 163. Bromotrifluorométhane.
- FT 165. Bromochlorodifluorométhane.
- FT 174. Halothane.

- FT 176. Bromoforme.
- FT 184. Chlorure de vinyle.
- FT 234. 1,1-Dichloro-1-fluoroéthane.
- FT 250. 1-Bromopropane.

Documents INRS

- *Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004*, ND 2230, 2005.
- *Réactions chimiques dangereuses*, ED 697, 2003.

Autres références

- *Encyclopedia of occupational health and safety*, 4th édition, vol. 4, International Labor Office, Geneva, 1998.
- F. Testud, *Pathologie toxique en milieu de travail*, 3^e édition, Éd. ESKA, 2005.
- M. Gerin, *Solvants industriels*, Éd. Masson, 2002.
- P. Arnaud, *Cours de chimie organique*, Éd. Dunod, 1997.
- K. Forsberg, S. Z. Mansdorf, *Quick Selection Guide to Chemical Protective Clothing*, John Wiley & Sons inc., 5th édition, 2007.

AUTEUR : CHRISTINE BOUST,
MISE À JOUR : ALINE MARDIROSSIAN,
DÉPARTEMENT EXPERTISE ET CONSEIL TECHNIQUE, INRS