

(c) Alexis Castelain, 2023



MEMO



GESTION DES RISQUES EN TP DE CHIMIE



Mots-clés : règlement CLP, mentions de danger, fiche de données de sécurité, pictogrammes de sécurité, composés CMR, principes de la chimie verte, traitement des déchets.

Bibliographie :

- Site internet de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)
- Site internet de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA)
- Circulaire n°2022 – 037 du 21/03/2022 relative aux mesures de prévention des risques dans les laboratoires de sciences des établissements scolaires
- Dossier CultureSciencesChimie "Sécurité en travaux pratiques de chimie"
- Protection-des-mains.com
- Malacria, *Techniques de l'ingénieur*, K1200 v1
- Augé, *Chimie verte - Concepts et applications*, éd. EDP Sciences

I - Outils pour jauger les risques chimiques

Capacités exigibles (1^{re} STL SPCL)

Connaître et appliquer les principales règles de sécurité au laboratoire.

Analyser et respecter les consignes de sécurité données dans un protocole à l'aide des pictogrammes de sécurité, des phrases H et P et des fiches de données de sécurité.

Relever sur une FDS fournie les données relatives à la toxicité des espèces chimiques.

Exploiter une étiquette conforme au règlement CLP pour en tirer des informations sur les propriétés et le stockage d'une substance chimique.

Définitions

Danger : propriété intrinsèque d'un agent chimique susceptible d'avoir un effet nuisible.

Risque : probabilité que le potentiel de nuisance soit atteint dans les conditions d'utilisation et/ou d'exposition.

Les produits chimiques sont évalués d'après le règlement CLP (*Classification, Labelling and Packaging*). Il s'agit d'un règlement européen mis en place en 2010. Elle définit 28 classes de danger (physique, pour la santé ou pour l'environnement) et précise pour chaque des catégories de danger et des mentions de danger.

A/ Lecture d'une fiche de données de sécurité

On trouve l'ensemble des informations de sécurité d'un composé dans sa fiche de données de sécurité (FDS) établie par l'INRS ou le fournisseur (Sigma Aldrich, Fisher, ...).

Exemple Pour l'hydroxyde de sodium, l'INRS nous indique :

Classe de danger	Catégorie de danger	Mentions de danger
Corrosion cutanée	1A	H314

La catégorie 1 de la classe de danger "Corrosion cutanée" désigne les produits corrosifs. Le "A" indique qu'un temps d'exposition inférieur à 3 minutes suffit à déclencher des réactions cutanées sévères pour 1 animal sur 3 au moins.

Les mentions de danger sont des informations explicites pour l'utilisateur. Ici H314 indique que la soude provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires.

Dans la nomenclature HXXX, le premier chiffre indique le type de danger (2 pour les dangers physiques, 3 pour les dangers pour la santé et 4 pour les dangers pour l'environnement). Les deux chiffres suivants correspondent à une numérotation des dangers, du plus grave au moins grave.

On peut également trouver des **conseils de prudence** en fonction des catégories de danger. Pour la soude, on a :

- P260 : Ne pas respirer les poussières.
- P280 : Porter des gants de protection / des vêtements de protection / un équipement de protection des yeux / du visage.
- P301+P330+P331 : En cas d'ingestion : rincer la bouche. Ne pas faire vomir.
- P303+P361+P353 : En cas de contact avec la peau, enlever immédiatement tous les vêtements contaminés et se doucher.
- P363 : Laver les vêtements contaminés avant réutilisation.
- P305+P351+P338 : En cas de contact avec les yeux : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
- P405 : Garder sous clef.
- P501 : Éliminer le contenu dans un bidon de récupération spécifique.

On comprend que le premier chiffre désigne une catégorie de prudence :

- 1 pour les conseils de prudence généraux ;
- 2 pour les conseils de prudence liés aux mesures de prévention ;
- 3 pour les conseils de prudence concernant les mesures d'intervention en cas d'exposition ;
- 4 pour les conseils de prudence concernant le stockage ;
- 5 pour les conseils de prudence concernant l'élimination du produit chimique.

Pour déceler ces informations en un coup d'œil, le récipient de chaque produit doit présenter des pictogrammes de sécurité (figure 1). En outre, l'INRS propose des étiquettes regroupant pictogrammes et mentions de danger :



Pour la soude, le pictogramme qui apparaît est logiquement SGH05.










Pictogramme	Code	Signification
	SGH01	Explosif
	SGH02	Inflammable
	SGH03	Comburant
	SGH04	Gaz pressurisé
	SGH05	Corrosif ou irritant
	SGH06	Sévèrement toxique voire mortel
	SGH07	Toxique
	SGH08	Danger pour la santé (CMR)
	SGH09	Danger pour le milieu aquatique

Tableau 1 – Pictogrammes de sécurité selon la réglementation CLP.

A partir de toutes ces informations, on en déduit les **équipements de protection individuelle** (EPI) à adopter. Il faut absolument manipuler la soude avec des gants, qu'elle soit sous forme solide ou en solution. Si on a une solution sous agitation, on doit porter des lunettes de sécurité. Enfin, si on chauffe une solution de soude concentrée, on se place sous une hotte pour éviter de respirer des vapeurs corrosives.

B/ Composés dangereux et Cancérogènes, Mutagènes ou Reprotoxiques

Dans votre métier d'enseignant, vous aurez sous votre responsabilité des élèves, parfois mineurs. Les travaux pratiques en chimie sont très encadrés par des textes de loi (code du travail, circulaires de l'Education Nationale, ...).

Les produits dangereux doivent être substitués ou dilués de manière à perdre leur caractère dangereux. On pourra retenir pour les solutions usuelles ces concentrations seuils (données ECHA) :

Composé	NaOH	KOH	NH ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	CH ₃ COOH
Concentration seuil (mol.L ⁻¹)	0,13	0,09	0,06	2,90	0,50	0,80	1,17

Définitions

Cancérogène : induit des cancers ou en augmente l'incidence.

Mutagène : augmente la fréquence des mutations dans des populations de cellules et/ou d'organismes.

Reprotoxique : induit des effets néfastes sur la fonction sexuelle et la fertilité des hommes et des femmes adultes, ainsi que les effets indésirables sur le développement de leurs descendants.

L'utilisation d'agents chimiques CMR de **catégorie 1A** (risques avérés pour la santé de l'homme) et de **catégorie 1B** (risques présumés pour la santé de l'homme car avérés pour d'autres animaux) est formellement interdite pour tous les élèves mineurs, sans possibilité de déroger. Ils doivent être substitués par d'autres produits moins dangereux selon la classification CLP.

 substitution-cmr.fr pour trouver rapidement des substituts aux composés CMR.

Dans le supérieur, on peut utiliser de manière exceptionnelle un composé CMR en redoublant de vigilance à propos des règles de sécurité.

Enfin, certains composés sont complètement proscrits :

- le benzène (depuis 1993) ;
- le formol (depuis 2008) ;
- le mercureⁱ ;
- la phénolphtaléine en solution de concentration en masse supérieure à 1 %ⁱⁱ ;
- le dichromate de potassium.

L'acide picrique est quant à lui déconseillé en raison de son caractère explosif (Expl. 1.1).

i. Il est conseillé de remplacer les électrodes au calomel saturé par des électrodes AgCl/Ag.

ii. Il est conseillé de remplacer les solutions indicatrices par une solution de bleu de thymol à 0,04 % dans l'éthanol

C/ Les équipements de protection individuels et collectifs

Dans tout laboratoire de chimie, les **équipements de protection individuels** (EPI) obligatoires sont la **blouse** et les **(sur-)lunettes**. La blouse doit être 100 % coton, couvrir les bras, poignets inclus et idéalement se fermer par des boutons pression. La blouse doit agir comme une seconde peau et doit pouvoir être retirée très rapidement en cas de danger. Les (sur-)lunettes doivent protéger les yeux des projections venant en particulier de côté ou de dessous.

Pour manipuler certains composés, il est nécessaire de porter des **gants**. Le type de gant utilisé dépend de la nature du produit chimique manipulé. Les gants répondent à des normes en fonction de leur résistance à la pénétration (passage du produit chimique à travers ses défauts), à la perméation (diffusion du produit chimique dans le matériau du gant) et à la dégradation (transformation physique du matériau du gant au contact du produit chimique).

A la plateforme de Montrouge, vous avez à disposition des gants en latex type C ou en nitrile type B. Les premiers sont à privilégier pour faire votre vaisselle à l'acétone et pour la manipulation de solution aqueuse dangereuses. Ils doivent être changés après 10 min de manipulation. Les seconds doivent être portés en synthèse organique. Ils doivent être changés après 30 min de manipulation.

 "Faut-il porter des gants lorsque l'on travaille au laboratoire de chimie ?", article BUP, mis à jour janvier 2022

Enfin, tous les composés dont les vapeurs sont nocives doivent être manipulés sous **hotte aspirante**. Il s'agit des composés dont la mention de danger est H318, H319 ou comprise entre H330 et H335 (bien sûr, tous les CMR par inhalation seraient à manipuler sous hotte si vous aviez le droit de les manipuler). Il est donc ridicule de mener le titrage d'un vinaigre par de la soude sous hotte.

II - Vers des synthèses respectueuses de l'environnement

Capacités exigibles (1^{re} STL SPCL)

Identifier et justifier le mode d'élimination d'une espèce chimique en se référant aux données de sécurité.
Appliquer les principes de la chimie verte pour choisir parmi différents procédés de synthèse ou d'analyse.

Le développement durable est un enjeu majeur du XXI^{me} siècle, dans la vie quotidienne mais aussi en chimie. Il est fondamental de développer des procédés plus sûrs et moins polluants pour éviter certaines catastrophes (boues rouges en Méditerranée, incendie de l'usine Lubrizol à Rouen en 2019, ...).

A/ Les douze principes de la chimie verte

Définition

Chimie verte : (définition énoncée par Anastas en 1991) prévention de la pollution en concevant les produits et les procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer à la source l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses.

En 1998, Anastas et Warner proposent douze principes de la chimie verte, afin de donner des lignes directrices pour les chimistes et faire en sorte de réduire les risques et la pollution. Plus une synthèse respecte de principes, plus elle pourra être considérée comme verte.

Les 12 principes de la chimie verte

1. *Prévention*
Mieux vaut éviter de produire des déchets que d'avoir ensuite à les traiter ou s'en débarrasser.
2. *Économie d'atomes*
Mise en œuvre de méthodes de synthèse qui incorporent dans le produit final tous les matériaux entrant dans le processus.
3. *Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses*
Dans la mesure du possible, les méthodes de synthèse doivent utiliser et produire des substances peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.
4. *Conception de produits chimiques plus sûrs*
Mise au point de produits chimiques atteignant les propriétés recherchées tout en étant le moins toxiques possible.
5. *Solvants et auxiliaires moins polluants*
Renoncer à utiliser des auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation, etc.) ou choisir des auxiliaires inoffensifs lorsqu'ils sont nécessaires.
6. *Recherche du rendement énergétique*
La dépense énergétique nécessaire aux réactions chimiques doit être examinée sous l'angle de son incidence sur l'environnement et l'économie, et être réduite au minimum. Dans la mesure du possible, les opérations de synthèse doivent s'effectuer dans les conditions de température et de pression ambiantes.
7. *Utilisation de ressources renouvelables*
Utiliser une ressource naturelle ou une matière première renouvelable plutôt que des produits fossiles, dans la mesure où la technique et l'économie le permettent.
8. *Réduction du nombre de dérivés*
Éviter, si possible, la multiplication inutile des dérivés en minimisant l'utilisation de radicaux bloquants (protecteurs/déprotecteurs ou de modification temporaire des processus physiques ou chimiques) car ils demandent un surplus d'agents réactifs et peuvent produire des déchets.
9. *Catalyse*
L'utilisation d'agents catalytiques (aussi sélectifs que possible) est préférable à celle de procédés stœchiométriques.
10. *Conception de produits en vue de leur dégradation* Les produits chimiques doivent être conçus de telle sorte qu'en fin d'utilisation ils se décomposent en déchets inoffensifs biodégradables.
11. *Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution*
Les méthodes d'observation doivent être perfectionnées afin de permettre la surveillance et le contrôle en temps réel des opérations en cours et leur suivi avant toute formation de substances dangereuses.
12. *Une chimie fondamentalement plus fiable*
Les substances et leur état physique entrant dans un processus chimique doivent être choisis de façon à prévenir les accidents tels qu'émanations dangereuses, explosions et incendies.

Afin de choisir le meilleur procédé pour une synthèse, on utilise différents leviers dont voici une liste non exhaustive :

- utilisation d'un solvant "vert" : eau, fluide supercritique, solvant biosourcé, liquides ioniques et à eutectique profond, solvants fluorés, ... ;
- utilisation de méthodes "alternative" : travailler sans solvant, utiliser des sources d'activation peu coûteuses (micro-ondes, ultrasons, photochimie), ... ;
- privilégier les étapes catalysées ;
- éviter les étapes de traitement et de purification utilisant beaucoup de solvant (extractions liquide-liquide, colonne de chromatographie, ...).

B/ Traitement des déchets chimiques

A Montrouge, nous disposons d'un certain nombre de bidons ou poubelles pour la récupération des déchets chimiques :

- **"Solvants organiques non halogénés"** (bidon rouge) : recueille tous les effluents organiques, qui seront brûlés dans une usine de traitement. Il ne doit pas y avoir de phase aqueuse dans ce bidon. En effet, l'entreprise qui assure le traitement des déchets facture la séparation de phases ;
- **"Solvant organiques halogénés"** (bidon orange) : recueille tous les effluents organiques donc le solvant est halogéné. Le traitement de ces liquides est plus onéreux que celui des solvants non halogénés car ils sont brûlés en étant dilués à 2 % avec les seconds. Ne confondez donc pas les deux bidons ;
- **"Liquides acides"** (bidon jaune) : recueille toutes les solutions d'acides inorganiques (sulfurique, phosphorique, chlorhydrique, ...) de pH inférieur 4. Les autres solutions acides doivent être neutralisées avant d'être jetées à l'évier ;
- **"Liquides corrosifs basiques"** (bidon vert) : recueille les solutions basiques de pH supérieur à 9 ;
- **"Métaux en solution aqueuse"** (bidon bleu) : recueille les solutions de métaux lourds (tout composé d'antimoine, d'arsenic, de cadmium, de chrome hexavalent, de cuivre, de plomb, de mercure, de nickel, de sélénium, de tellure, de thallium et d'étain) ;
- **"Solides corrosifs toxiques"** (poubelle fermée blanche) : recueille les poudres corrosives ou toxiques synthétisées en TP ;
- **"Déchets en verre souillés"** (fut bleu) : recueille toute la verrerie cassée, ainsi que les pipettes Pasteur en verre ou les piluliers usagés ;
- **"Déchets souillés"** (poubelle ouverte jaune) : recueille tous les autres contenants, mouchoirs, filtres, etc. à usage unique souillés par la chimie.

Pour trier vos déchets en fin de TP, vous pouvez suivre l'arbre de choix représenté figure 1.

🌐* Les solutions oxydantes doivent être neutralisées avant d'être évacuées. Par exemple, une solution de diiode est neutralisée par une solution de thiosulfate de sodium avant d'être jetée à l'évier, une solution de permanganate de potassium par de sulfate de fer(II) acidifié. Pour vérifier que la solution n'est plus oxydante, vous pouvez utiliser du papier iodo-amidoné.

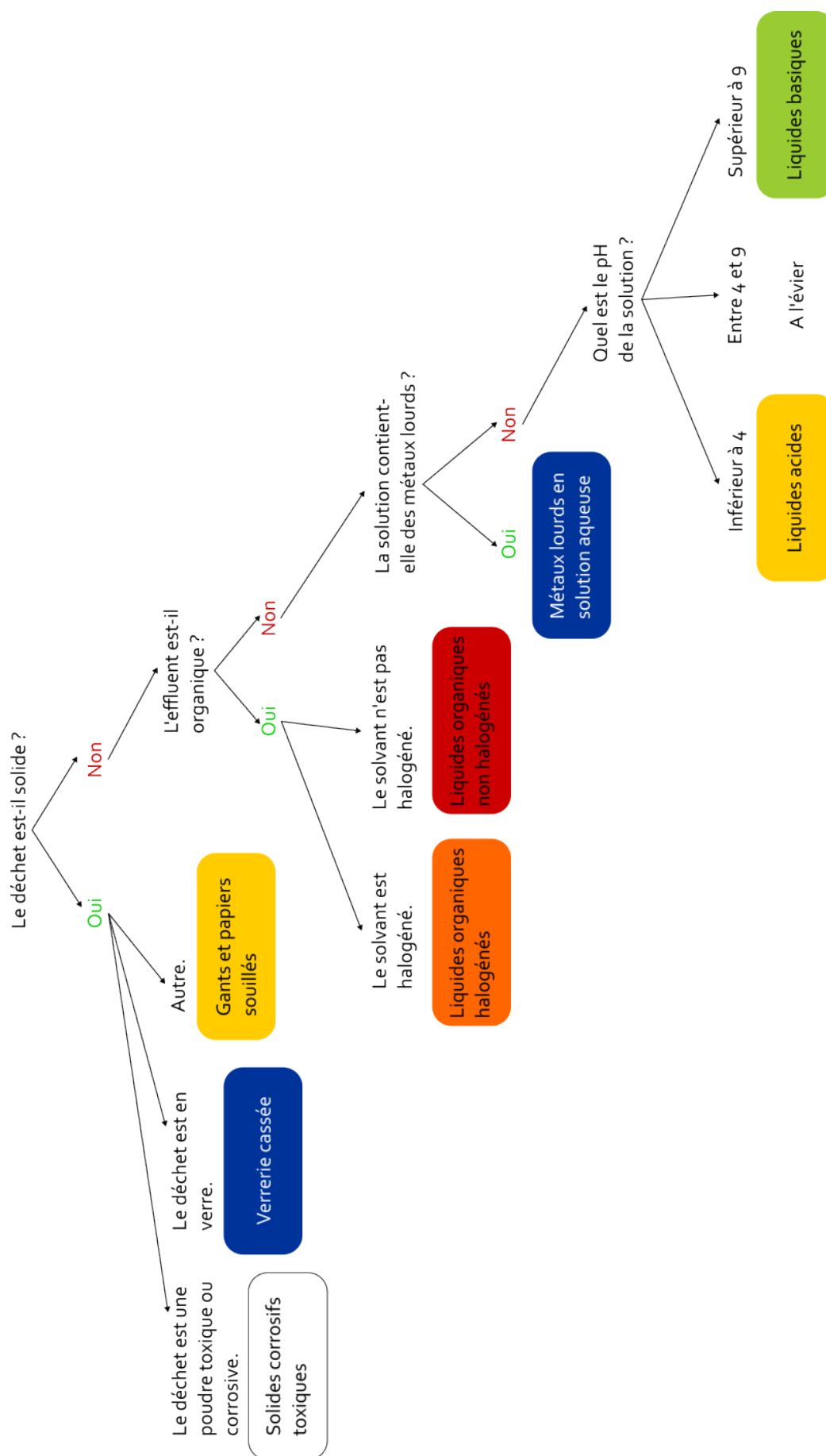


Figure 1 – Arbre de choix pour le traitement des déchets chimiques.

Quiz !

? <https://app.wooclap.com/events/DPQFQX/0> ?

Savoir inutile pour briller en société L'aspartame est un édulcorant largement répandu dans l'industrie alimentaire car il a un pouvoir sucrant 200 fois supérieur au saccharose. Il fut découvert par accident en 1965 par James Schlatter qui cherchait à synthétiser un tétrapeptide. Au cours de ses travaux en laboratoire, il s'humecte le doigt pour décoller une feuille de papier. Mais, ne s'étant pas lavé les mains avant, il se retrouve à lécher quelques grains d'un intermédiaire de synthèse, l'aspartame. Bien que cette expérience soit impressionnante, il faut prendre conscience des risques liés à cette pratique. Lisez donc bien les FDS pour savoir si vous devez porter des EPI !

