



LES RISQUE CHIMIQUE

CHAPTER 1

Destiné aux étudiants Master I, Chimie Analytique



INTRODUCTION

L'impact des produits chimiques sur l'environnement et la santé est à la fois une préoccupation majeure de santé publique et un thème écologique central.

Suite à son implication dans l'approche stratégique de la gestion rationnelle des produits chimiques et à son engagement pour la mise en œuvre du règlement international sanitaire, le secteur de la santé publique est appelé aujourd'hui à contribuer activement à la dynamique nationale en matière de protection de la santé et de l'environnement par le renforcement de sa politique en matière de prévention des événements d'origine chimique.

Le présent guide a pour objet de donner aux services concernés du secteur de la santé un certain nombre d'informations sur l'identification des risques, l'état actuel de leur gestion à l'échelle nationale et de formuler des mesures d'amélioration et recommandations au sujet de son rôle dans l'évaluation, la prévention et l'atténuation de toute exposition chimique, qu'elle soit accidentelle, professionnelle ou environnementale et de ses conséquences sanitaires.

La préparation de ce document et l'élaboration des mesures visant à renforcer le système de gestion et la prévention des risques lié aux produits chimiques ont bénéficié d'informations diverses.

1- Danger, Accident, Risque : des notions communes :

La prévention des risques industriels, qu'ils soient professionnels ou environnementaux, s'appuie sur les principales notions suivantes :

Danger,

Risque,

Accident ou dommage.

a. Danger :

Définition 1 :

Un danger est une propriété intrinsèque ou le pouvoir d'un objet, d'un procédé, d'une situation, d'une méthode de travail, d'une personne, d'une habitude... qui peut mener à des conséquences néfastes.

Les dangers peuvent se matérialisés par des :

- Produits dangereux : inflammables, toxiques, explosifs...
- Réactions chimiques dangereuses : incompatibilité, corrosion, dégagement de produits toxiques.
- Conditions opératoires extrêmes : pression, températures, rayonnement, électricité...
- Erreurs de conception non détectées
- Énergie potentielle : la hauteur
- Énergie électrique : conducteur nu sous tension
- Énergie pneumatique : gaz sous pression
- Énergie mécanique : organe mobile
- La mort

b. Un accident :

Un événement non voulu qui a mené à une lésion (chez les hommes) ou à des dégâts (pour le matériel), Ce qui englobe les pertes de production et les arrêts de travail.

Par exemple :

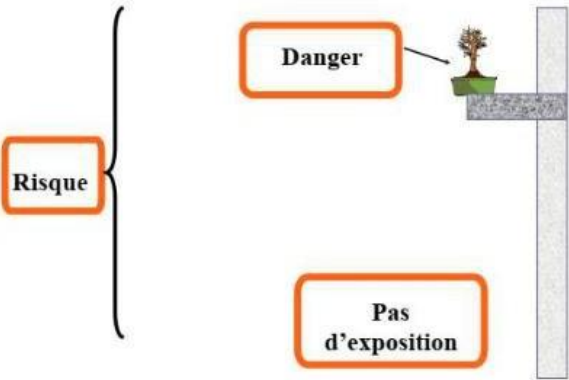
Si un marteau tombe du haut d'un échafaudage pas sur le sol mais sur une personne ou sur une voiture qui était parquée :

Dans le premier cas, on parle de lésion et dans le second, de dégât.

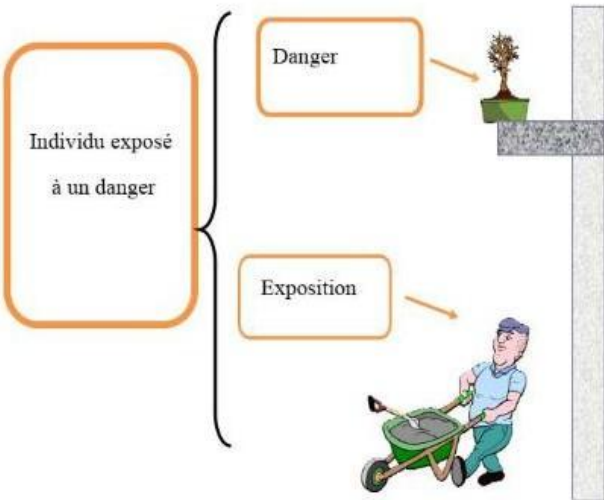
a. Risque :

Le risque, mot piège où sont confondus à la fois danger et conséquence.

Plus la gravité et la probabilité d'un événement sont élevées, plus le risque n'est élevé. Le danger représente une menace potentielle de dommage alors que le risque est une évaluation de l'exposition à ce danger. Le danger représente une menace potentielle de dommage alors que le risque est une évaluation de l'exposition à ce danger



Le risque de survenance d'un accident (dégâts humains) est faible ou nul car aucun travailleur n'est présent sur le lieu du danger (probabilité de chute de la plante), cette situation représente la notion : « **Pas d'exposition** » donc pas de risque.



Le risque de survenance d'un accident (dégâts humain) est très élevé à la **forte probabilité** de présence des travailleurs sur Cette situation représente la notion :
« **Situation dangereuse et notion d'exposition** »

2-LES DANGERS DES PRODUITS CHIMIQUES ET LES RISQUES LIES A LEUR EXPOSITION

La reconnaissance du rôle essentiel des produits chimiques et leurs contributions à l'amélioration des niveaux de vie est de plus en plus contrebalancée par le constat des incidences graves sur la santé humaine et l'environnement et des conséquences potentielles de ces incidences sur les écosystèmes et le bien-être de la population en général.

En effet, si les avancées scientifiques et technologiques multiplient leurs essors, des évaluations approfondies mettent de plus en plus en évidence la dangerosité de certains produits et les risques potentiels pour la santé et l'environnement lors d'utilisations ou éliminations non adaptées ou non contrôlées.

2-1-Classification

Par définition, un danger est toute source potentielle de dommage, de préjudice ou d'effet nocif à l'égard d'une chose ou d'une personne. Les produits chimiques, de par leurs propriétés intrinsèques, physicochimiques, chimiques ou toxicologiques sont des dangers.

2-1-1-Le système général harmonisé de classification des produits chimiques SGH

Le système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques SGH, recommandé à l'échelle mondiale depuis 2008, a apporté une harmonisation des critères de classification des substances et des mélanges chimiques et une normalisation des pictogrammes de signalisation des dangers, des étiquettes pour informer sur ces dangers et des fiches de données de sécurité pour une utilisation en toute sécurité. Le SGH est la base de toute politique de prévention des risques liés aux produits chimiques.

Cette classification est compatible avec le système international de classification pour le transport des marchandises dangereuses (ADR).

La classification SGH (tableau 1) permet de distinguer :

- 13 classes de dangers pour la santé : Ils sont définis par les propriétés toxicologiques liées à l'action du produit sur les êtres vivants.

- 2 classes de dangers pour l'environnement : Ils découlent des propriétés écotoxicologiques liées à l'action du produit sur l'air, le sol, l'eau, la flore, la faune.

- 16 classes de dangers physiques : Ils dépendent des propriétés physico chimiques liées au produit lui-même ou à ses interactions avec d'autres produits pouvant provoquer un incendie, une explosion, un dégagement de gaz ...

Cette classification tient compte de toutes les formes et états physiques du produit chimique, substance ou mélange.

Les classes de dangers sont subdivisées en catégories de dangers, spécifiant le degré de nocivité du produit au sein d'une même classe.

Sont exclus de cette classification :

- Les produits pharmaceutiques ;
- Les produits cosmétiques ;
- Les substances et mélanges radioactifs ;
- Les additifs alimentaires ;

Tableau 1 : Classification SGH

Classes de danger SGH		Pictogramme de signalisation des dangers
16 classes de dangers physiques	Matières et objets explosibles Matières autoréactives type A et B peroxydes organiques type A et B	
	Gaz/ Aérosols/ Liquides/ Matières solides /inflammables Matières autoréactives type B, C, D, E, F Liquides/Solides pyrophoriques ;Matières auto-échauffantes ; Matières qui au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables. Peroxydes organiques	

	gaz /liquides / solides comburants	
	Gaz sous pression Gaz /liquéfiés ; Gaz liquéfiés réfrigérés Gaz comprimés Gaz dissous	
	Matières corrosives pour les métaux corrosion / Irritation cutanée catégorie 1A, 1B, 1C Lésion oculaire grave /Irritation catégorie 1	
13 classes de dangers pour la santé	Toxicité aiguë par voie orale catégorie 1, 2, 3	
	Toxicité aiguë par voie orale catégorie 4 Corrosion / Irritation cutanée catégorie 2 Lésion oculaire grave /Irritation catégorie 2A Sensibilisation cutanée catégorie 1A et 1B Toxicité systémique pour certains organes cibles catégorie 3	
	Sensibilisation respiratoire catégorie 1A et 1B Mutagénicité pour les cellules germinales, Cancérogénicité, Toxicité pour la reproduction;	

	Toxicité systémique pour certains organes cibles catégorie 1, 2 ; Toxicité par aspiration	
2 classes de dangers pour l'environnement	Toxicité aigüe pour le milieu aquatique Toxicité chronique pour le milieu aquatique	

Une réglementation relative à l'application du SGH peut prévoir des dispositions particulières pour certains produits de consommation courante (détergents, peintures, colles, solvants, biocides...) contenant des substances toxiques pouvant nuire à la santé et l'environnement.

2-1-2-Dangers physiques

Certains produits chimiques sont parfois à l'origine d'incendie et d'explosion qui peuvent avoir des répercussions très graves bien au-delà du foyer de l'incendie ou de l'explosion.

Les incendies et les explosions entraînent la libération dans l'air d'énormes quantités de substances chimiques qui peuvent affecter des millions de personnes et faire plus de victimes par inhalation de fumées toxiques plutôt que par contact direct avec les flammes ou le souffle de l'explosion.

2-1-3-Produits chimiques inflammables

Les incendies sont des réactions de combustions provoquées par les vapeurs de liquides inflammables, des gaz ou aérosols inflammables (Tableau 2), associés sous certaines conditions à un comburant (Tableau 3) et une source d'inflammation.

La concentration du produit inflammable dans le comburant est un facteur déterminant pour que la combustion puisse avoir lieu.

Les principales familles de produits inflammables et des produits comburants sont :

Tableau 2 : Les Principales familles de produits inflammables

métaux	Mg; Al; Fe; Si; Sn; pulvérulents
métalloïdes	H ₂ ; S; P; graphite
Dérivés de métalloïdes	NH ₃ ; H ₂ S; CO, nitrates; chlorates; Peroxides
hydrocarbures	Tous, surtout les plus volatils
alcools	Tous
aldéhydes	Tous
cétones	Tous
acides	Acide picrique
éthers	Tous
amines	Amines volatiles

Tableau 3 : Les Principales familles de comburants

Famille de comburants	Exemples
solides	Chlorates, perchlorates, nitrates, persulfates, peroxydes minéraux...
liquides	Eau oxygénée; peroxydes organiques
gaz	Oxygène; ozone; oxyde d'éthylène; Dioxyde d'azote, Cl ₂ , Br ₂ ...

2-1-4-Produits chimiques explosifs

Les produits explosifs (acide picrique, nitroglycérine, trinitroglycérine, nitrate d'ammonium, azoture de plomb, fulminate de mercure...etc.) explosent sous l'effet d'une force mécanique

(coup, choc, frottement) ou d'une amorce de combustion. Par une réaction extrêmement rapide d'oxydation, ils se transforment en un énorme volume de gaz (vitesse de propagation de 1000 à 10000 m/s) qui exerce de très hautes pressions sur les surfaces avoisinantes. Une explosion peut donner lieu à des températures de 2500 à 4000 °C qui favorisent la combustion des matières combustibles se trouvant dans la zone d'explosion.

Les produits chimiques possédant des propriétés explosives sont classés en six principales familles ; les mélanges à base de chlorates, les mélanges à base de nitrates, les nitrates de polyalcools, les composés aromatiques nitrés, les nitramines et les peroxydes organiques.

Des produits chimiques inflammables peuvent également exploser lorsqu'ils sont situés dans un espace confiné ou partiellement confiné comme les gaz, vapeurs, brouillards de substances inflammables ou poussières inflammables (charbon, soufre, phosphore, poudre d'aluminium ...). Pour déclencher un incendie ou une explosion, il faut un apport d'énergie. (Tableau 4)

Tableau 4 : Sources d'inflammation

Matériel électrique	Étincelles, échauffements
Courants électriques vagabonds	Échauffement ou étincelles entre parties métalliques
Décharges électrostatiques	Décharges en aigrette (entre un conducteur et un isolant)
Effet thermique	Surfaces chaudes, flammes nues, travaux par point chaud
Effet mécanique	Étincelles, échauffement résultant de frictions, chocs, abrasions
Effet chimique	Réaction exothermique,
Effet bactériologique	Échauffement par fermentation
Effet climatique	Foudre, soleil (toute réaction qui peut créer des surtensions et des échauffements)
Effet domino	Propagation de la zone d'explosion vers les installations avoisinantes

2-1-5- Produits chimiques incompatibles

Certains produits de grande réactivité (tableau 5) peuvent interagir les uns avec les autres ou

réagir seuls provoquant parfois des grandes quantités de chaleur pouvant entraîner des explosions, des incendies, des projections ou des émissions de gaz dangereux :

– *Les réactions exothermiques*

- Les réactions d’hydratation : Certains produits réagissent violemment à l’eau dégageant de très fortes quantités de chaleur.
- Les dilutions par l’eau d’acides et de bases fortes concentrés : La réaction s’accompagne d’un dégagement de chaleur important. Le liquide s’échauffe et un début d’ébullition peut donner des projections de gouttelettes agressives et corrosives à l’origine de brûlures.
- Les réactions entre acides forts et bases fortes en milieu concentré : Elles s’accompagnent également de dégagements de chaleur très importants, pouvant provoquer l’ébullition du milieu réactionnel, donner des projections très corrosives et éclater le contenant.
- Les réactions d’oxydoréduction : La combinaison d’oxydants et de réducteurs incompatibles entraînent des réactions très exothermiques. La masse réactionnelle peut s’échauffer très rapidement et déclencher une explosion (ex: HNO_3 , HClO_4 , H_2O_2 , Cr_2O_3).
- Certaines substances explosives contiennent dans leur molécule une partie oxydante et une partie réductrice. Lors d’un apport d’énergie par choc ou élévation de température, les deux parties de la molécule réagissent entre elles suivant une réaction de décomposition explosive rendue d’autant plus destructive que cette décomposition s’accompagne de la formation de gaz et de vapeurs chauds provoquant une surpression.
Exemple de la trinitroglycérine, du nitrate d’ammonium, de l’acide picrique...etc.

– *Les réactions qui dégagent de la chaleur et des gaz toxiques.*

C’est le cas des réactions d’acides forts (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) sur des sels d’acides faibles (sulfures, cyanures, hypochlorites, sulfites...) De tels mélanges liquides ou solides dégagent des gaz et des vapeurs extrêmement toxiques comme les sulfures qui donnent un dégagement de H_2S , les cyanures qui dégagent du gaz cyanhydrique, les hypochlorites qui dégagent du chlore...etc.

Tableau 5 : Principaux produits ou groupes de produits chimiques incompatibles

Nom du produit	Incompatibilité	Nature de la réaction incompatible
	- HNO_3 , H_2SO_4	

Acétone	- CrO ₃	Oxydation brutale
Acétylène	- Ag ⁰ Hg ⁰ Cu ⁰ Mg ⁰	Acétylures explosifs
	- F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂	Oxydation brutale
	- O ₂ , O ₃ , (NO)	
Acide acétique	- CrO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂	Oxydation brutale
Acide chromique CrO ₃	Liquides inflammables (alcools, aldéhydes, cétones, acides...)	Oxydation brutale
	- DMF, Pyridine...	
	- Soufre (S ₈)	Réaction violente / Inflammation spontanée
Acides minéraux	- NaOH, KOH, NH ₄ OH	Neutralisation exothermique

forts	- NaOCl	Dégagement de dichlore
	- NaCN, KCN	Dégagement d'acide cyanhydrique toxique
	- NaN ₃	Dégagement d'acide azothydrique toxique
Acide nitrique HNO ₃	- Matières organiques combustibles (coton, bois...)	Oxydation brutale (inflammation)
	- Alcools (méthanol, éthanol, éthylène-glycol...)	
	- Cétones (acétone, méthylisobutylcétone...)	
	- Amines aromatiques, - Hydrazines	
Eau	- Matières organiques combustibles (graisses...)	Oxydation
	- Alcools (méthanol, éthanol, glycérol...)	Oxydation
	- Acétone	Formation de peroxydes cycliques explosifs

oxygénée H_2O_2	- Acides carboxyliques (acide formique, acétique...)	Formation de peracide
	- Nitrométhane	Mélange explosif
	- Hydrazines	Oxydation brutale
	- Métaux (Ag° , Cr° , Co° , Mn° , Pb° , Pa° , Pt° ...)	Décomposition
Hypochlorite sodium $NaOCl$	- Acides	Libération de dichlore
	- Amines primaires ou secondaires	Formation de chloramines instables
	- Alcools (méthanol ...)	Formation d'hypochlorite d'alkyle instable
	- Sels d'ammonium (sulfate ...)	Formation de trichlorure d'azote explosif
Mercur e Hg^0	- Acétylène	Formation d'acétylure de mercure (explosif)
	- Br_2 , Cl_2	Formation de d'halogénures
	- Na° , K° , Li°	Formation d'amalgame (exothermique)
Métaux alcalins K^0 , Na^0 , Cs^0 , Rb^0	- Eau	Formation d'hydroxyde alcalin (exothermique) avec libération d'hydrogène (inflammation)
	- Halogènes (F_2 , Cl_2 , Br_2)	Formation d'halogénure (réaction explosive)
	- Halogénures d'alkyle (Cl_4 , CH_2 , Cl_2)	Réaction exothermique
	- Dioxyde de carbone (CO_2)	Combustion
	- Soufre (S_8)	Réaction exothermique
Permanganate de Potassium $KMnO_4$	- Acide sulfurique concentré (H_2SO_4) avec $KMnO_4$ en cristaux	Formation d'heptaoxyde de dimanganèse (Mn_2O_7)
	- Acide chlorhydrique (HCl)	Réaction exothermique inflammation
	- Acide acétique	
	- Anhydrique acétique	
	- Polyols (glycols, glycérol)	

	- Aldéhydes (formaldéhyde, benzaldéhyde)	
	- DMSO, DMF	Réaction exothermique
	- Phosphore, soufre	Réaction violente
Phosphore	- Oxygène, Air	Inflammation spontanée
	- Composés oxydants (KClO ₃ , KMnO ₄ ...) Mg (ClO ₄)	Réaction explosive
	- F ₂ , Cl ₂ , Br ₂	
	- Hydroxydes alcalins (KOH , NaOH ...)	Inflammation spontanée
	- Charbon animal	

2-1-6- Produits chimiques instables.

Les produits instables ou auto réactifs peuvent donner lieu à des décompositions explosives sous l'effet de la chaleur, d'un choc, de l'humidité, d'impuretés, de catalyseurs (par exemple : nitrocellulose, peroxydes organiques, oxyde d'éthylène, nitrate d'ammonium) et sont susceptibles de subir une décomposition fortement exothermique, même en l'absence d'oxygène (air).

Certains peuvent s'enflammer spontanément à l'air (produits tels que le phosphore ou les hydrures, nitrures, peroxydes, perchlorates, persulfates).

2-1-7- Produits chimiques corrosifs

Les produits chimiques corrosifs peuvent attaquer ou détruire par réaction chimique ou électrolytique les métaux et même les tissus corporels exposés.

La plupart de ces matières sont des acides ou des bases. Les acides corrosifs les plus communs sont notamment les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, chromique, acétique et fluorhydrique, et les bases corrosives les plus communes, les hydroxydes d'ammonium, de potassium (potasse caustique) et de sodium (soude caustique).

De nombreux produits d'usage courant (détergents, décapants, désinfectants...) contiennent des substances corrosives

A titre d'exemple le fluor à l'état pur attaque l'intégralité du tableau périodique à la seule exception des deux éléments les plus stables : l'hélium et le néon. Même le platine ou l'or ne sont pas épargnés. On le trouve cependant dans le dentifrice ou le sel de table, mais il n'est pas à l'état pur. Dans le dentifrice, il oxyde les dents pour se fixer dessus, empêchant les bactéries de le faire et protégeant ainsi la dent.

2-2- Toxicité pour l'environnement

La pollution de l'environnement par les produits chimiques est une problématique à l'échelle planétaire. Déchets, déversements intentionnels ou non intentionnels, rupture de confinement, fuites ou rejets diffus et/ou chroniques vers le milieu naturel font que des polluants chimiques se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement (sols, eaux, air), ainsi que dans les organismes vivants avec pour effet la mise en péril de l'équilibre de l'écosystème.

Notons que certains produits chimiques, même lorsqu'ils parviennent dans le milieu récepteur en très faibles concentrations, sont bioaccumulables, transportables sur de très longues distances et persistants dans l'environnement comme les POPs ou les métaux lourds.

D'autres, tels que les COV, émis dans l'atmosphère, peuvent contribuer à la production d'ozone dans la troposphère, toxique pour l'homme mais également ont des effets phytotoxiques altérant les principaux processus physiologiques des plantes et susceptibles de réduire significativement la productivité des cultures agricoles.

Les gaz tel que le protoxyde d'azote contribuent à renforcer l'effet de serre par leur capacité d'absorption des radiations infrarouges (310 fois supérieure à celle du CO₂) et par leur longue durée de vie dans l'atmosphère (100 ans).

Les (CFC) et les halocarbures, utilisés comme propulseurs dans les aérosols, les systèmes de réfrigération et de climatisation, et certains procédés industriels sont reconnus comme responsables de la diminution de la couche d'ozone. La combustion de produits chimiques libère un large éventail de produits toxiques. Ainsi, le chlorure de polyvinyle (plastiques) libère plus de 75 produits de dégradation en brûlant, dont de l'acide chlorhydrique, du phosgène, du chlore, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique.

Notons que la plus grave catastrophe chimique de l'histoire moderne s'est produite à Bhopal, en Inde, en décembre 1984, lorsque plus de 200.000 personnes ont été exposées pendant 90 minutes à un nuage de 40 tonnes d'isocyanate de méthyle. Au total, 8000 personnes sont mortes et les survivants ont continué de souffrir pendant des années de troubles chroniques des poumons et des yeux.

2-3- Toxicité pour la santé

Tout produit chimique ne peut perturber le fonctionnement du corps humain et conduire à l'apparition d'effets plus ou moins graves que s'il entre en contact avec celui-ci.

Pour tout produit solide, liquide ou gazeux, le contact avec le corps humain se fait par quatre voies d'exposition :

- Par inhalation lorsqu'il est disséminé dans l'air sous forme de poussières, brouillards, fumées, gaz ou vapeurs. Ces particules sont d'autant plus nocives que leur taille est petite (figure 1). Ainsi les particules de plus de 1µm sont arrêtées par les voies aériennes

supérieures (nez, trachée, bronches), les particules de moins de $1\mu\text{m}$ peuvent, elles, se déposer jusque sur les alvéoles pulmonaires et les vapeurs inhalées passent, quant à elles, dans le sang au niveau des alvéoles. Cette absorption est naturellement dépendante de la solubilité des gaz dans les tissus

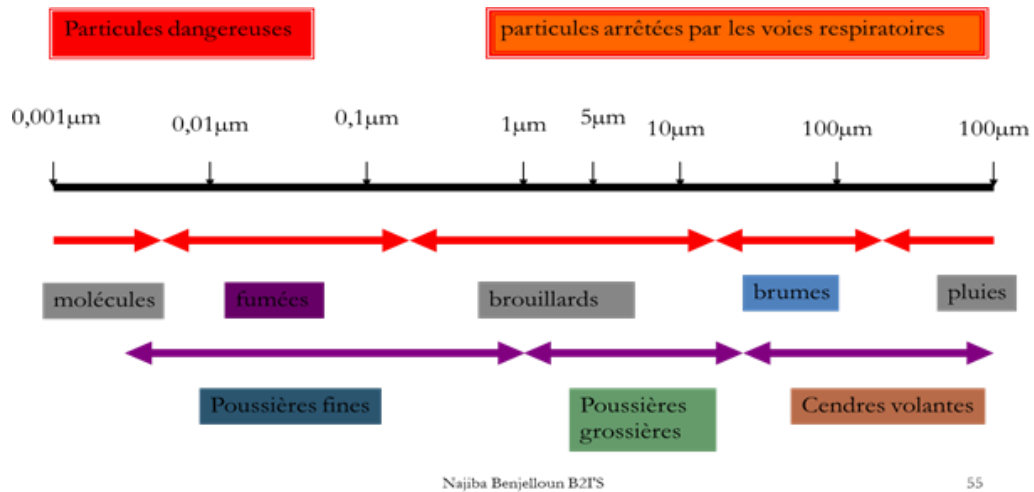


Figure 1 : Dimensions des particules dangereuses

- Par absorption à travers la peau ou les yeux, lors que les substances chimiques sous forme liquide ou vapeur. Les facteurs déterminants de la pénétration percutanée des substances sont leurs propriétés physicochimiques (notamment les solubilités dans l'eau et les lipides), leurs concentrations, les conditions d'exposition, l'intégrité des téguments et le degré d'hydratation de l'épiderme.
- Par ingestion de poussières ou vapeurs lors d'une exposition à de substances chimiques disséminés dans l'air ou à travers des aliments ou de l'eau qui peuvent être contaminés.

- par transfert à travers le corps quelle que soit la voie de pénétration. Les substances chimiques peuvent atteindre la circulation sanguine et être distribuées dans tout le corps et affecter non seulement les parties du corps à l'endroit où elles ont pénétré, mais également des organes situés loin de la zone exposée

RÉFÉRENCES

Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail,

(ANSES), France. Valeurs sanitaires de référence (VR), Guide des pratiques d'analyse et de choix, Saisine n°2011-SA-0355, Juillet 2012

ANSES. Valeurs toxicologiques de référence Guide d'élaboration. Juin 2017.

Assemblée mondiale de la Santé (69^{ème}). Rôle du secteur de la santé dans l'approche stratégique de la gestion internationale des produits chimiques, dans la perspective de l'objectif fixé pour 2020 et au-delà.