

LES ALCOOLS

1. DESCRIPTION ET UTILISATION

Que ce soit professionnellement ou à la maison, cette famille de produits est incontournable. On retrouve les alcools à l'état pur (alcool à brûler¹, par exemple) ou en mélange dans des préparations spécifiques. Fin 2004, ils correspondaient à environ 23 % de la consommation totale de solvants neufs en France (soit approximativement 130 000 tonnes). L'éthanol représentait 50 % de la consommation globale d'alcools, suivi par le *n*-butanol à 19 %². D'après l'enquête SUMER³, plus d'un million de salariés étaient exposés en 2003 à des alcools.

Les alcools sont très utilisés comme diluants des encres d'imprimerie, des résines, des vernis, des peintures et des colles à moquette. L'isopropanol est le solvant par nature du procédé d'impression offset. Ce sont également d'excellents agents déshydratants possédant une bonne action dégraissante, ils sont donc utilisés comme agents de séchage en mécanique ou en optique et pour les nettoyages difficiles (encres, silicones...). Ils sont aussi largement utilisés comme excipients pour les produits pharmaceutiques ou cosmétiques ou comme milieu réactionnel dans l'industrie chimique.

Un peu de chimie

Les alcools sont préparés industriellement à partir d'hydrocarbures pétroliers dans des usines pétrochimiques. L'un d'eux (l'éthanol) est aujourd'hui essentiellement produit à partir de la fermentation naturelle de jus sucrés. Ils sont caractérisés chimiquement par la présence, sur une chaîne hydrocarbonée, d'un ou plusieurs groupements « alcool » composés d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène (groupement -OH). Les mono-alcools possèdent un groupement -OH. Ils sont normalement désignés par le nom de la chaîne hydrocarbonée auquel on ajoute la terminaison -ol ou par une dénomination alcool, par exemple :

- méthanol ou alcool méthylique (CH_3OH),
- éthanol ou alcool éthylique ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$),
- isopropanol ou alcool isopropylique ($\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$).

Certains mono-alcools plus compliqués chimiquement et aussi utilisés comme solvants sont désignés par des appellations courantes, par exemple :

- alcool furfurylique ($(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{-CH}_2\text{-OH}$),
- alcool isoamylique ($\text{H}_3\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$).

Les glycols (ou diols) possèdent deux groupements -OH. Les plus utilisés sont :

- le 1,2-éthanediol ou éthylèneglycol ($\text{CH}_2\text{OH - CH}_2\text{OH}$) dans les antigels automobiles,
- le 1,2-propanediol ou propylèneglycol ($\text{CH}_2\text{OH - CHOH-CH}_3$) est un excipient de médicaments injectables et un additif alimentaire.

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. L'alcool à brûler est de l'éthanol dénaturé par divers additifs afin de le rendre impropre à la consommation.

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

3. 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.

2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

La grande majorité des alcools utilisés industriellement sont liquides à température ambiante. Ils sont incolores et ont une odeur qui peut être agréable (éthanol), sucrée (cas des diols), acre ou amère (propanol ou alcool furfurylique), ou encore piquante (alcool isoamylique).

Les alcools communément utilisés sont miscibles dans l'eau, totalement pour les molécules les plus courtes (méthanol, éthanol...), partiellement pour les autres.

Les alcools sont inflammables ou facilement inflammables. Le point d'éclair des plus utilisés se situe entre 12 et 40 °C.

Leurs vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air. Les diols, eux, ne sont pas considérés comme inflammables, leurs points d'éclair se situant à des températures supérieures à 100 °C.

Les alcools sont très volatils, leur diffusion dans le milieu ambiant ou dans l'atmosphère est donc très importante.

Ils dissolvent les graisses et certaines matières plastiques. Tous les alcools sont des liquides déshydratants.

3. DANGERS ET RISQUES

1. Toxicité

De tous les alcools, le plus toxique est le méthanol dans la mesure où il exerce une action sélective au niveau du nerf optique, pouvant provoquer la cécité ou la mort. Les effets néfastes de l'absorption d'éthanol sont aussi bien connus.

Aujourd'hui, cet alcool d'origine agricole encore appelé bio-éthanol présente les mêmes caractéristiques et les mêmes propriétés que l'éthanol d'origine pétrochimique dont la production s'est arrêtée fin 2007.

L'inhalation de vapeurs d'éthanol ne semble pas entraîner d'effets graves pour la santé, tout comme le passage transcutané qui peut être considéré comme négligeable. En revanche, les effets cancérogènes et reprotoxiques par ingestion de l'éthanol ainsi que ses effets neurotoxiques sont avérés. Des mesures de prévention s'imposent alors tout particulièrement pour les femmes enceintes ou en âge de procréer. On notera par ailleurs qu'en l'état actuel des connaissances, il n'a pas été mis en évidence une augmentation des risques due à l'exposition professionnelle à l'éthanol.

Tableau n° 84

Régime général

Affections engendrées par les solvants organiques liquides à usage professionnel : hydrocarbures liquides aliphatiques ou cycliques saturés ou insaturés et leurs mélanges ; hydrocarbures halogénés liquides ; dérivés nitrés des hydrocarbures aliphatiques ; alcools ; glycols, éthers de glycol ; cétones ; aldéhydes ; éthers aliphatiques et cycliques, dont le tétrahydrofurane ; esters ; diméthylformamide et diméthylacétamide ; acétonitrile et propionitrile ; pyridine ; diméthylsulfone et diméthylsulfoxyde.

Date de création : Décret du 22 juillet 1987

Dernière mise à jour : Décret du 25 mars 2007

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste limitative des travaux susceptibles de provoquer ces maladies
- A - Syndrome ébrieux ou narcotique pouvant aller jusqu'au coma.	7 jours	- B - Préparation, emploi, manipulation des solvants.
Dermites, conjonctivites irritatives.	7 jours	
Lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané.	15 jours	
- B - Encéphalopathies caractérisées par des altérations des fonctions cognitives, constituées par au moins trois des six anomalies suivantes : - ralentissement psychomoteur ; - troubles de la dextérité, de la mémoire, de l'organisation visuospatiale, des fonctions exécutives, de l'attention, et ne s'aggravant pas après cessation de l'exposition au risque. Le diagnostic d'encéphalopathie toxique sera établi, après exclusion des troubles cognitifs liés à la maladie alcoolique, par des tests psychométriques et confirmé par la répétition de ces tests au moins six mois plus tard et après au moins six mois sans exposition au risque.	1 an (sous réserve d'une durée d'exposition d'au moins 10 ans)	- B - Traitement des résines naturelles et synthétiques. Emploi de vernis, peintures, émaux, mastics, colles, laques. Production de caoutchouc naturel et synthétique. Utilisation de solvants comme agents d'extraction, d'imprégnation, d'agglomération, de nettoyage, comme décapants, dissolvants ou diluants. Utilisation de solvants en tant que réactifs de laboratoire, dans les synthèses organiques, en pharmacie, dans les cosmétiques.

Affections professionnelles provoquées par le furfural et l'alcool furfurylique

Date de création : Décret du 22 juin 1984

Dernière mise à jour : Décret du 11 février 2003

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Rhinite récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmée par test.	7 jours	Travaux exposant aux émanations de furfural et d'alcool furfurylique utilisés comme : - solvants, réactifs ;
Asthme objectivé par explorations fonctionnelles respiratoires récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmé par test.	7 jours	- agents de synthèse des pesticides, de médicaments ou de matières plastiques en particulier pour la préparation et l'utilisation de moules en fonderie ; - accélérateurs de vulcanisation du caoutchouc.
Conjonctivite récidivant après nouvelle exposition.	7 jours	
Dermite eczématiforme récidivant à une nouvelle exposition ou confirmée par un test épicutané.	15 jours	

De manière générale, les manifestations d'une intoxication modérée se traduiront par des maux de tête, des troubles digestifs et un syndrome ébrieux.

Les alcools liquides et leurs vapeurs sont irritants pour la peau, les yeux et les muqueuses en cas de contact prolongé ou répété.

L'alcool furfurylique, classé cancérigène de catégorie 3 selon la directive 67/548/CE, désormais cancérigène de catégorie 2 selon le règlement CLP (substance suspectée d'être cancérigène pour l'homme), plus agressif que les autres alcools, peut provoquer des larmolements à de très faibles expositions (15 ppm⁴) et des irritations respiratoires.

L'inhalation accidentelle d'une grande quantité de vapeurs d'alcool peut conduire à des syndromes ébrieux ou narcotiques avec nausées, malaises, vomissements et maux de tête.

2. Maladies professionnelles

L'exposition des salariés aux alcools, dans le cadre de leur activité professionnelle, peut provoquer des maladies reconnues et indemnisées par le régime général d'assurance maladie.

Les alcools apparaissent dans le tableau n° 84 des maladies professionnelles du régime général. Il existe des pathologies spécifiques liées à l'utilisation d'alcool furfurylique qui sont prises en compte dans le tableau n° 74 des maladies professionnelles du régime général.

3. Risque incendie et explosion

Les alcools couramment utilisés sont tous facilement inflammables. À température ambiante, en présence d'une flamme nue, d'une étincelle ou d'une source de chaleur, ils s'enflammeront instantanément.

De même, la présence de vapeurs alcooliques dans l'air (entre 3 et 30 % en volume) créera une atmosphère explosive extrêmement dangereuse.

C'est l'un des problèmes majeurs lors de leur utilisation en tant que solvant ou réactif de synthèse.

4. Réactivité

Dans des conditions normales de stockage, ce sont des produits relativement stables. Mais ils peuvent réagir violemment notamment avec les oxydants puissants comme les mélanges sulfo-chromiques ou nitro-chromiques, les peroxydes, l'acide nitrique.

L'action du chlore sur un alcool peut produire un composé qui se décompose avec explosion lorsqu'il est exposé à la lumière ou à la chaleur. Les alcools peuvent aussi réagir avec les métaux alcalins (sodium, potassium...) avec dégagement d'hydrogène, gaz extrêmement inflammable.

5. Risque pour l'environnement

Tous les alcools font partie des COV⁵ (composés organiques volatils). Leur émission dans l'atmosphère contribue à augmenter la production d'ozone dans la troposphère⁶ par réaction photochimique, augmentant ainsi les risques pour les personnes asthmatiques ou souffrant d'insuffisance respiratoire.

Les alcools sont solubles dans l'eau et rapidement biodégradables. Leur rejet massif à l'égout peut cependant contribuer sensiblement à la détérioration de la faune et la flore peuplant les fleuves et les rivières.

6. Reconnaître le risque

En première approche, les dangers intrinsèques des alcools 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

4. ppm : partie par million.

5. 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.

6. Couche atmosphérique la plus proche du sol.

systèmes – le système de classification et d’étiquetage préexistant et le règlement CLP – vont coexister jusqu’au 1^{er} décembre 2010 (voir tableau page 5). Il en est de même pour les mélanges, anciennement appelés préparations, mais jusqu’au 1^{er} juin 2015.

Les alcools les plus utilisés sont étiquetés comme inflammables ou facilement inflammables, éventuellement nocifs (cas entre autres du *n*-butanol) ou toxique (cas du méthanol et de l’alcool furfurylique).

Les phrases de risque ou les mentions de danger associées au pictogramme reflèteront les risques principaux. Cependant, les mélanges comportant des alcools ne seront pas systématiquement étiquetés comme l’alcool 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.

En complément, de nombreux écrits sont disponibles sur les solvants et plus particulièrement les alcools.

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

4. PRÉVENTION DES RISQUES

1. Substitution

La substitution des alcools les plus dangereux doit être étudiée. Il s’agira principalement de remplacer le méthanol et l’alcool furfurylique. Concernant l’éthanol, les cas de substitution tant dans les procédés que dans les produits ne semblent pas nombreux en raison du fait que l’éthanol est déjà utilisé pour remplacer le méthanol, le chloroforme, l’acétone, l’acétaldéhyde, l’heptane, le toluène, l’isopropanol, le formaldéhyde, le propanol, le trichloroéthylène et certains éthers de glycol. En premier lieu, il faut étudier le processus de travail et déterminer si la phase utilisant l’alcool est réellement nécessaire.

Les produits de substitution dépendront de la tâche à accomplir. Pour les activités de nettoyage, on essaiera d’utiliser des produits lessiviels ou des hydrocarbures pétroliers à haut point d’éclair. Il peut être aussi envisagé la substitution par une cétone, généralement mieux tolérée par l’organisme ou par un autre alcool moins nocif.

2. Stockage

Lorsqu’il est techniquement impossible de remplacer les alcools les plus dangereux par d’autres substances, il faudra minimiser au maximum leur emploi. On veillera, par exemple, à ne stocker que les quantités nécessaires à l’utilisation.

Le stockage d’alcool 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, à l’abri de toute source d’ignition ou de chaleur.

Pour de grandes quantités, on peut stocker les alcools en vrac dans des bacs qui seront inertés (c’est-à-dire en absence totale d’air ou d’oxygène) ou qui posséderont un toit ou un écran flottant.

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.

Autant que faire se peut, les opérations industrielles doivent être effectuées en circuit fermé et inerté afin d’éviter tout risque d’incendie ou d’explosion.

3. Protection collective

Toutes les installations électriques, y compris l’éclairage, des locaux où peuvent être présents des alcools doivent être adaptées à la zone de risque, conformément aux directives européennes ATEX. Il faut prévenir toute accumulation d’électricité statique et interdire de fumer dans ces locaux.

Les locaux de travail seront correctement ventilés (ventilation générale) et toutes les manipulations manuelles inévitables (soutirage, transvasement, remplissage) 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 ci-dessous.

Substance	N° CAS	VME (ou VL 8 h) (ppm)	VME (ou VL 8 h) (mg/m³)	VLE (ou VLCT) (ppm)	VLE (ou VLCT) (mg/m³)
Méthanol	67-56-1	200	260	1 000	1 300
Éthanol	64-17-5	1 000	1 900	5 000	9 500
<i>n</i> -Propanol	71-23-8	200	500	/	/
Isopropanol	67-63-0	/	/	400	980
<i>n</i> -Butanol	71-36-3	/	/	50	150
Isobutanol	78-83-1	50	150	/	/
Alcool furfurylique	98-00-0	10	40	/	/
Alcool isoamylique	123-51-3	100	360	/	/
Éthylène-glycol (vapeurs d’)	107-21-1	20	52	40	104

- **N° CAS** : classification des substances chimiques du Chemical Abstract Service.
- **La VME (valeur limite de moyenne d’exposition) ou 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 VLE (valeur limite d’exposition)** est une valeur plafond mesurée sur une durée maximale de 15 minutes.
- **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).

		Système d'étiquetage préexistant (annexe I de la directive 67/548/CE)		Règlement CLP (annexe VI, tableau 3.1)	
Substance	N° CAS	Symbole(s) et indication(s) de danger	Phrase(s) de risque	Pictogramme(s) et mention d'avertissement	Mention(s) de danger et mention additionnelle de danger
Méthanol	67-56-1	  F - Facilement inflammable T - Toxique	R11 R23/24/25 R39/23/24/25	   DANGER	H225 H331 H311 H301 H370
Éthanol	64-17-5	 F - Facilement inflammable	R11	 DANGER	H225
n-Propanol	71-23-8	  F - Facilement inflammable Xn - Nocif	R11 R41 R67	   DANGER	H225 H318 H336
Isopropanol	67-63-0	  F - Facilement inflammable Xn - Nocif	R11 R41 R67	  DANGER	H225 H319 H336
n-Butanol	71-36-3	 Xn - Irritant	R10 R22 R37/38 R41 R67	   DANGER	H226 H302 H335 H315 H318 H336
Isobutanol	78-83-1	 Xn - Nocif	R10 R37/38 R41 R67	   DANGER	H226 H335 H315 H318 H336
Alcool isoamylique	123-51-3	 Xn - Nocif	R10 R22 R37/38 R41 R67	  ATTENTION	H226 H332 H335
Alcool furfurylique	98-00-0	 T - Toxique	R40 R23 R21/22 R48/20 R36/37	  DANGER	H351 H331 H312 H302 H373 H319 H335
Éthylène-glycol	107-21-1	 Xn - Nocif	R22	 ATTENTION	H302
Propylène glycol	57-55-6	Non classé			

Signification des phrases de risque :

R10	Inflammable
R11	Facilement inflammable
R21/22	Nocif par contact avec la peau et par ingestion
R22	Nocif en cas d'ingestion
R23	Toxique par inhalation
R23/24/25	Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
R39/23/24/25	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
R36	Irritant pour les yeux
R36/37	Irritant pour les yeux et les voies respiratoires
R37/38	Irritant pour les voies respiratoires et la peau
R40	Effet cancérigène suspecté – preuves insuffisantes
R41	Risques de lésions oculaires graves
R48/20	Nocif : risques d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation
R67	L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges

Signification des mentions de danger :

H225	Liquides et vapeurs très inflammables
H226	Liquides et vapeurs inflammables
H301	Toxique en cas d'ingestion
H302	Nocif en cas d'ingestion
H311	Toxique par contact cutané
H312	Nocif par contact cutané
H315	Provoque une irritation cutanée
H318	Provoque des lésions oculaires graves
H319	Provoque une sévère irritation des yeux
H331	Toxique par inhalation
H332	Nocif par inhalation
H335	Peut irriter les voies respiratoires
H336	Peut provoquer somnolence ou vertiges
H351	Susceptible de provoquer le cancer
H370	Risques avérés d'effets graves pour les organes
H373	Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée

4. Protection individuelle

Toute manipulation manuelle d'alcools 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 d'alcools 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 le marquage A1, A2 ou A3 (le chiffre représentant la capacité de piégeage, sachant que la classe 3 correspond à la plus grande capacité de piégeage) accompagné d'une bande de couleur marron.

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.

Légende :

- ++ recommandé (résistance supérieure à 8 heures)
- + recommandé (résistance supérieure à 4 heures)
- = à utiliser avec précautions (courtes périodes d'utilisation, produits peu dangereux)
- le gant laisse passer le produit ou se dégrade
- / pas d'information

¹ PVA alcool polyvinylique

² PVC chlorure de polyvinyle

Le tableau ci-dessous présente, à titre indicatif, la résistance de matériaux constitutifs des gants à quelques alcools.

Attention : la résistance des gants dépendra non seulement de la matière, mais aussi de l'épaisseur, du processus de fabrication du gant et des conditions réelles d'utilisation.

5. Protection de l'environnement

Les rejets atmosphériques de vapeurs d'alcools sont fortement limités et réglementés dans le cadre de directives européennes dites COV, la directive 1999/13/CE et la directive 2004/42/CE.

Les alcools seront donc préférentiellement utilisés en circuit fermé afin d'éviter toute vaporisation dans l'atmosphère et respecter ainsi les valeurs d'émission établies par les directives.

De nombreux alcools « usés » peuvent être régénérés par distillation et réutilisés.

La destruction des alcools est effectuée par incinération par des sociétés spécialisées dans le traitement des déchets industriels.

	Caoutchouc Butyle	Latex	Néoprène	Nitrile	Polyéthylène	PVA ¹	PVC ²
Méthanol	++	—	=	—	—	—	—
Éthanol	++	—	+	=	=	—	—
n-Propanol	++	—	+	+	/	—	=
Isopropanol	++	—	++	++	—	—	=
n-Butanol	++	—	+	=	—	=	=
n-Pentanol	++	—	+	++	/	+	—
Alcool isoamylique	++	/	++	++	/	/	=
Éthylène-glycol	++	++	++	++	++	=	++
Alcool furfurylique	/	/	/	/	/	—	—

POUR ALLER PLUS LOIN

Fiches toxicologiques de l'INRS

- FT 5. Méthanol.
- FT 25. Éthylène-glycol.
- FT 48. Éthanol.
- FT 66. Propan-2-ol.
- FT 80. Butan-1-ol.
- FT 117. Isobutanol.
- FT 160. Alcool furfurylique.
- FT 206. Pentanols et alcool isoamylique.
- FT 211. n-Propanol.
- FT 226. Propylène-glycol.

Documents INRS

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

- *Réactions chimiques dangereuses*, ED 697, 2003.
- *Les mélanges explosifs. 1. Gaz et vapeurs*, ED 911, 2004.

Autres références

- *Évaluation des risques de l'éthanol en population professionnelle*, AFSSET, 2009.
- *Encyclopedia of occupational health and safety*, 4th édition, vol. 4, International Labor Office, Geneva, 1998.
- F. Testud, *Pathologie toxique en milieu de travail*, 2^e édition, Éd. ESKA, 2005.
- F. Burgher, J. Blomet, L. Mathieu, *La magie des solvants*, Éd. Prevot, 1998.
- 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.