

Les éthers

1. DESCRIPTION ET UTILISATION

Les éthers sont une famille de substances oxygénées que l'on peut subdiviser en plusieurs catégories selon leur structure et leur utilisation :

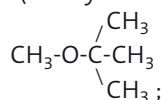
- les éthers aliphatiques saturés sont généralement des solvants réactionnels ou des solvants des graisses, huiles ou peintures. Mais on peut aussi citer des applications particulières : l'éther diéthylique utilisé en tant qu'antiseptique dans le secteur médical ou d'anesthésique pour les animaux ou le MTBE et l'ETBE utilisés comme additifs antidétonants dans les carburants ;
- les éthers cycliques dont le THF utilisé comme solvant réactionnel, dissolvant de matières plastiques, de colles PVC, de peintures, d'encres et de vernis, ou le 1,4-dioxane utilisé comme solvant de résines ou comme stabilisant de solvants chlorés ;
- les éthers de glycol qui font l'objet d'une fiche spécifique (ED 4222) et ne seront donc pas abordés dans ce document.

La proportion d'éthers (excluant les éthers de glycol) consommés en France est inférieure à 4 % de la consommation globale des solvants. Le tétrahydrofurane (THF) et l'éther diéthylique représentent 96 % de la consommation totale d'éthers soit environ 20 500 tonnes¹.

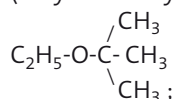
Un peu de chimie

Les éthers (appelés aussi éthers-oxydes) sont caractérisés par la présence d'un atome d'oxygène servant de lien entre deux chaînes carbonées : groupement R-O-R' où R et R' sont des chaînes plus ou moins complexes et ramifiées, qui peuvent se rejoindre pour former un cycle. Ils sont normalement produits par la déshydratation de deux alcools. On retrouve, par exemple :

- éther diéthylique (ou éther médicinal ou oxyde de diéthyle) : $C_2H_5-O-C_2H_5$;
- MTBE (méthyl *tert*-butyl éther ou oxyde de *tert*-butyle et de méthyle) :



- ETBE (éthyl *tert*-butyl éther ou oxyde de *tert*-butyle et d'éthyle) :

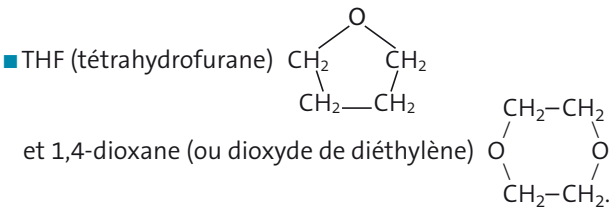


- éther diisopropylique : $C_3H_7-O-C_3H_7$;
- diméthoxyméthane : $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$;

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. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les éthers utilisés comme solvants sont des liquides volatils à température ambiante. Ils sont incolores, d'odeur caractéristique (sucrée ou éthérée), perceptibles à l'odorat à des valeurs de concentration dans l'atmosphère variant de 0,05 ppm² pour le MTBE à 30 ppm pour le THF. Ils sont plus ou moins solubles dans l'eau mais tous miscibles à la plupart des solvants organiques.

Ils sont tous inflammables voire extrêmement inflammables pour les éthers de faible poids moléculaire. C'est le cas, par exemple, de l'éther diéthylique de point d'éclair égal à - 45 °C.

Ils sont susceptibles d'accumuler des charges électrostatiques lors de leur manipulation.

Sous l'action de la lumière et au contact de l'oxygène de l'air, les éthers peuvent s'oxyder plus ou moins rapidement pour se transformer en peroxydes, composés instables et explosifs.

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 d'exposition unique ou répétée, des troubles neurologiques aigus (somnolence, 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.

Certains éthers ont, de plus, des effets spécifiques sur la santé, par exemple :

- l'éther diéthylique et le diméthoxyméthane sont des anesthésiques qui ont été utilisés chez l'homme ;
- le diméthoxyméthane induit, par exposition chronique à de fortes concentrations chez l'animal, des modifications du foie et des reins et est susceptible de provoquer un œdème des poumons ;
- le 1,4-dioxane est toxique pour le foie et les reins et provoque des cancers chez les animaux.

2. ppm : partie par million.

Tableau n° 84

Affections engendrées par les solvants organiques liquides à usage saturés ou insaturés et leurs mélanges ; hydrocarbures halogénés ; glycols, éthers de glycol ; cétones ; aldéhydes ; éthers de diméthylformamide et diméthylacétamide ; acétonitrile et prop

Date de création : Décret du 22 juillet 1987

Désignation des maladies	Déla en
- A -	
Syndrome ébrieux ou narcotique pouvant aller jusqu'au coma.	7
Dermites, conjonctivites irritatives.	7
Lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané.	15
- B -	
Encéphalopathies caractérisées par des altérations des fonctions cognitives, constituées par au moins trois des six anomalies suivantes :	(sou d'un d'ex d'au 10
- 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.	

3.2 Maladies professionnelles

L'exposition des salariés aux éthers, dans le cadre de leur activité professionnelle, peut provoquer des maladies reconnues et indemnisées par le régime général d'assurance maladie. Ils apparaissent dans le tableau n° 84 des maladies professionnelles du régime général.

3.3 Risque incendie et explosion

C'est l'un des risques technologiques importants liés à l'utilisation de ces solvants. Ils sont tous facilement ou extrêmement inflammables, leurs points d'éclair étant tous inférieurs à la température ambiante (de - 45 °C pour l'éther diéthylique à 12°C pour le 1,4-dioxane). À température ambiante, en présence d'une flamme nue, d'une étincelle ou d'une source de chaleur importante, même éloignée, ils s'enflammeront instantanément.

Les vapeurs d'éthers peuvent former avec l'air des mélanges explosifs.

3.4 Réactivité

Dans des conditions normales d'utilisation, ce sont des produits relativement stables. Toutefois, au contact de l'oxygène de l'air, ils donnent lentement naissance à des peroxydes, très facilement pour l'éther diisopropylique, de façon moins sensible pour le MTBE ou l'ETBE. Les peroxydes

Régime général

sage professionnel : hydrocarbures liquides aliphatiques ou cycliques
nés liquides ; dérivés nitrés des hydrocarbures aliphatiques ; alcools ;
aliphatiques et cycliques, dont le tétrahydrofurane ; esters ;
opionitrile ; pyridine ; diméthylsulfone et diméthylsulfoxyde.

Dernière mise à jour : Décret du 25 mars 2007

Delai de prise en charge	Liste limitative des travaux susceptibles de provoquer ces maladies
7 jours 7 jours 15 jours	- A - Préparation, emploi, manipulation des solvants.
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.

sont des composés non volatils, instables, susceptibles de s'accumuler puis d'exploser sous l'effet d'une élévation de température, d'un choc ou d'une friction. Les éthers sont parfois adjuvés d'inhibiteurs de peroxydation mais cette mesure n'est pas toujours efficace. La pureté du produit, la présence d'air, de lumière et une température élevée font partie des éléments favorisant la formation et l'accumulation de peroxydes à partir des éthers³.

Les éthers réagissent avec les acides forts (acide nitrique ou sulfurique) et les oxydants (peroxyde d'hydrogène, ozone, air liquide, perchlorates...) pour former des mélanges explosifs. Pour la plupart, il attaquent les matières plastiques et le caoutchouc mais ne corrodent pas les métaux.

3.5 Risque pour l'environnement

Les éthers sont tous des composés organiques volatils (COV⁴).

Leur vaporisation dans l'atmosphère contribue à la production d'ozone dans la troposphère⁵ par réaction photochimique, augmentant ainsi les risques pour les personnes asthmatiques ou souffrant d'insuffisance respiratoire.

En cas de rejet dans un milieu aquatique, une faible partie se dissoudra dans l'eau. Leur biodégradabilité est faible.

3.6 Reconnaître le risque

En première approche, les dangers intrinsèques des éthers 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-contre*). Il en est de même pour les mélanges, anciennement appelés préparations : les deux systèmes cohabiteront jusqu'au 1^{er} juin 2015.

Dans de nombreux cas, les indications portées par l'étiquette ne sont pas suffisantes et il est 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 permettent une information précise sur les dangers des éthers.

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 substances les plus dangereuses, 1,4-dioxane ou le diméthoxyméthane en particulier, doit être étudiée.

4.2 Stockage

Il faut s'efforcer de minimiser l'emploi des éthers. On veillera, par exemple, à ne stocker que les quantités nécessaires à l'utilisation et à minimiser les durées de stockage.

Le stockage est effectué dans des récipients métalliques fermés (fûts ou containers) qui sont entreposés dans des locaux spécifiques, tempérés ou même refroidis si nécessaire, munis de ventilation générale, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur. Des récipients en verre ambré peuvent être utilisés pour retarder la peroxydation à la lumière. Tous les locaux de stockage doivent être munis de cuvettes de rétention ayant un volume au moins égal à 50 % de la capacité totale des récipients stockés. Le stockage des éthers peroxydables devra être suivi de façon rigoureuse afin d'éviter l'accumulation dangereuse de peroxydes dans ces solvants.

3. Identification et manipulation des composés peroxydables, ND 2163, INRS, 2002.

4. 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.

5. 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 additionnelle de danger
Éther diéthylique	60-29-7	  F+ - Extrêmement inflammable Xn - Nocif	R12 R19 R22 R66 R67	  DANGER	H224 H302 H336 EUH019 EUH066
Diméthoxyméthane	109-87-5	Non classé			
MTBE	1634-04-4	  F - Facilement inflammable Xi - Irritant	R11 R38	  DANGER	H225 H315
Éther diisopropylique	108-20-3	 F - Facilement inflammable	R11 R19 R66 R67	  DANGER	H225 H336 EUH019 EUH066
Tétrahydrofurane	109-99-9	  F - Facilement inflammable Xi - Irritant	R11 R19 R36/37	  DANGER	H225 H319 H335 EUH019
1,4-Dioxane	123-91-1	  F - Facilement inflammable Xn - Nocif	R11 R19 R36/37 R40 R66	   DANGER	H225 H351 H319 H335 EUH019 EUH066

Signification des phrases de risque

R11	Facilement inflammable
R12	Extrêmement inflammable
R19	Peut former des peroxydes explosifs
R22	Nocif en cas d'ingestion
R36/37	Irritant pour les yeux et les voies respiratoires
R38	Irritant pour la peau
R40	Effet cancérigène suspecté : preuves insuffisantes
R66	L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau
R67	L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges

Signification des mentions de danger

H224	Liquides et vapeurs extrêmement inflammables
H225	Liquides et vapeurs très inflammables
H302	Nocif en cas d'ingestion
H315	Provoque une irritation cutanée
H319	Provoque une sévère irritation des yeux
H335	Peut irriter les voies respiratoires
H336	Peut provoquer somnolence ou vertiges
H351	Susceptible de provoquer le cancer
EUH019	Peut former des peroxydes explosifs
EUH066	L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau

4.3 Protection collective

Autant que faire se peut, les opérations industrielles doivent être effectuées en circuit fermé.

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

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-contre.

Substance	N° CAS	VL 8 h (ppm)	VL 8 h (mg/m ³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m ³)
Éther diéthylique	60-29-7	100	308	200	616
Diméthoxyméthane	109-87-5	1 000	3 100	/	/
Éther diisopropylique	108-20-3	250	1 050	/	/
MTBE*	1634-04-4	50	180	75	268
Tétrahydrofurane	109-99-9	50	150	100	300
1,4-Dioxane	123-91-1	10	35	40	140

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).

* Valeurs fixées en Allemagne.

4.4 Protection individuelle

Toute manipulation mettant en contact avec des éthers ou des préparations en contenant doit s’assortir des précautions ci-dessous.

• Éviter l’inhalation des vapeurs

En cas d’urgence ou pour des travaux exceptionnels de courte durée dans des atmosphères polluées par des éthers, il est nécessaire de porter un appareil de protection respiratoire. En cas d’utilisation de masque à cartouche, le type de filtre, accompagné d’une bande de couleur marron, est désigné soit par le marquage A₂ ou A₃ (le chiffre le plus élevé correspondant à la plus grande capacité de piégeage) pour les éthers dont le point d’ébullition est supérieur à 65 °C, soit par le marquage AX pour les éthers dont le point d’ébullition est inférieur à 65 °C.

• 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, à titre indicatif, la résistance de matériaux constitutifs des gants à quelques éthers.

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

4.5 Protection de l’environnement

Les rejets atmosphériques de vapeurs d’éthers 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 éthers usés ou souillés, ou les préparations en contenant, ne doivent pas être rejetés dans le milieu naturel. Ce sont des produits qui ne se dégradent pas facilement et qui peuvent être recyclés par distillation en vue de leur réutilisation. Trop souillés, ils devront être détruits par incinération dans des centres de traitement agréés. Une attention particulière doit être apportée au risque d’accumulation de peroxydes dans les éthers usagés.

	Caoutchouc Butyle	Latex	Néoprène	Nitrile	Polyéthylène	PVA ¹	PVC ²
Éther diéthylique	—	—	—	—	—	++	—
MTBE*	—	—	—	+	/	+	—
Tétrahydrofurane	—	—	—	—	—	=	—
1,4-Dioxane	++	—	—	—	—	—	—

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

POUR EN SAVOIR PLUS

Fiches toxicologiques de l’INRS

- FT 10. Oxyde de diéthyle.
- FT 28. 1,4-Dioxane.
- FT 42. Tétrahydrofurane.
- FT 139. Diméthoxyméthane.
- FT 242. Oxyde de *ter*-butyle et de méthyle (MTBE).

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.
- *Identification et manipulation des composés peroxydables*, ND 2163, 2002.

Autres références

- *Encyclopedia of occupational health and safety*, 4th edition, vol. 4, International Labor Office, Geneva, 1998.
- F. Testud, *Pathologie toxique en milieu de travail*, 3^e édition, Éd. ESKA, 2005.
- 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 edition, 2007.

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



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr