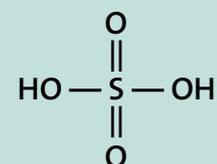


FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 30

Acide sulfurique

Auteurs : N. Bonnard, M.T. Brondeau, D. Jargot, S. Malard, S. Robert, D. Rousset.


 H_2SO_4

Numéro CAS
7664-93-9

Numéro CE
231-639-5

Numéros Index
016-020-00-8 acide sulfurique
(solutions aqueuses) [1]
016-019-00-2 oléum (...% SO_3) [2]

Synonyme
Acide sulfurique fumant [2]

CARACTÉRISTIQUES

UTILISATIONS [1]

- Fabrication d'acide phosphorique et d'engrais.
- Produit de base pour la fabrication de nombreux produits chimiques (alcools, sulfates minéraux, détergents...)
- Fabrication d'explosifs.
- Industrie du pétrole, industrie textile, industrie du papier et de la pâte à papier, industrie pharmaceutique.
- Traitements des métaux (lessivage, décapage, traitement électrolytique...).
- Batteries.
- Agent déshydratant.
- Laboratoire...

Depuis le 1^{er} décembre 2010, l'étiquette doit être conforme au règlement (CE) n° 1272/2008 dit « règlement CLP ».



ACIDE SULFURIQUE ... (≥ 15 %)

DANGER

H 314 – Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.

Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

231-639-5



C - Corrosif

ACIDE SULFURIQUE ... (≥ 15 %)

R 35 – Provoque de graves brûlures.

S 26 – En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

S 30 – Ne jamais verser de l'eau dans ce produit.

S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

231-639-5 Étiquetage CE.

Selon l'annexe VI du règlement CE n° 1272/2008.

Selon l'annexe I de la directive 67/548/CEE.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1, 2]

L'acide sulfurique pur est un liquide huileux incolore, inodore, hygroscopique qui se colore en jaune brun en présence d'impuretés.

Il est miscible à l'eau. La dissolution dans l'eau ou dans un mélange eau-alcool s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur et d'une contraction du liquide (voir aussi Propriétés chimiques).

On trouve, dans le commerce, l'acide sulfurique à diverses concentrations ; l'acide sulfurique concentré est aux environs de 98 %, l'acide sulfurique pour les batteries a une concentration de 33 à 34 %.

Quelques caractéristiques physiques sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Masse molaire	98,08
Point de fusion	10,5 °C (acide à 100 %) 3 à 5 °C (acide à 98 %) - 38 °C (acide à 78 %) - 64 °C (acide à 65 %)
Point d'ébullition	290 °C (acide à 100 %) 335 °C (acide à 98 %)
Densité relative à 20 °C (eau = 1)	1,830 (acide à 100 %) 1,836 (acide à 98 %) 1,704 (acide à 78 %)
Pression de vapeur	< 0,001 hPa à 20 °C 0,004 hPa à 50 °C 1,3 hPa à 145,8 °C

À 25 °C et sous 101,3 kPa, 1 ppm = 4,01 mg/m³.

L'acide sulfurique fumant ou oléum résulte de la dissolution en proportions variables de trioxyde de soufre dans l'acide sulfurique. Les oléums sont des liquides denses et visqueux rappelant l'huile, incolores ou plus ou moins colorés en brun selon leur degré de pureté. Ils émettent à température normale des fumées blanchâtres et lourdes, d'odeur piquante et pénétrante.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [2 à 4]

Sous l'action de la chaleur, à des températures supérieures à son point d'ébullition, l'acide sulfurique se dissocie en trioxyde de soufre et eau. La réaction est complète vers 450 °C.

L'acide sulfurique concentré agit comme un produit oxydant. Très hygroscopique, c'est un agent déshydratant puissant.

Il détruit les matières organiques (déshydratation et carbonisation).

La dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau est fortement exothermique. Elle est dangereuse, très violente et s'accompagne de projections de liquide si l'on verse de l'eau sur de l'acide concentré.

L'acide sulfurique réagit vivement avec de nombreux produits : métaux en poudre, certaines matières combustibles, les réducteurs, les bases fortes, les oxydants. Citons par exemple carbures, perchlorates, permanganates, fulminates, nitrates, picrates, acrylonitrile, alcool propargylique... Ces réactions peuvent être explosives.

Les principaux métaux usuels sont attaqués par l'acide sulfurique avec dégagement d'hydrogène. La corrosivité de l'acide sulfurique vis-à-vis des métaux dépend notamment de sa concentration et de la température. L'acide dilué dissout l'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le zinc, le fer, le manganèse, le nickel, mais pas le plomb ni le mercure [3].

Récipients de stockage

Le stockage de l'acide sulfurique concentré se fait dans des récipients en acier inoxydable ou en acier au carbone.

Le verre est utilisable pour de petites quantités, protégé par une enveloppe extérieure.

Matériaux non compatibles : métaux légers et alliages (en présence d'humidité).

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE [13, 14]

Des valeurs limites d'exposition professionnelle indicatives dans l'air des locaux de travail ont été établies en France pour l'acide sulfurique.

PAYS	VLEP	Moyenne pondérée sur 8 heures	
		ppm	mg/m ³ (fraction thoracique)
France (VLEP réglementaire indicative)		—	0,05
États-Unis (ACGIH)		—	0,2
Allemagne (valeur MAK)		—	0,1

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR [15 à 17]

Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de méthode validée pour l'évaluation des expositions professionnelles à l'acide sulfurique en comparaison de la VLEP indicative établie pour la fraction thoracique.

Une étude de comparaison a été publiée pour un dispositif de prélèvement de la fraction thoracique, non commercialisé [15]. Les conclusions de cette étude suggèrent qu'un prélèvement de la fraction inhalable pour comparaison à une VLEP-8h de 0,1 mg/m³ est équivalent en termes de prévention à un prélèvement de la fraction thoracique pour comparaison à une VLEP-8h de 0,05 mg/m³. Ces conclusions ne peuvent cependant pas être généralisées à toutes les activités susceptibles d'exposer les salariés aux brouillards d'acide sulfurique.

Des dispositifs permettant a priori de prélever la fraction thoracique des aérosols particuliers existent: version en acier inoxydable du cyclone GK 2.69 (GK 2.69SS) distribué par BGI (USA) ; impacteur Marple [16] ; dispositif dit tête CATHIA thoracique, avec un corps (cyclone et sélecteur) en acier inoxydable (prélèvement en poste fixe) [17],...

Des études expérimentales et de terrain devraient être prochainement engagées à l'INRS pour :

- sélectionner ou développer des dispositifs adaptés,
- évaluer leur efficacité d'échantillonnage et leurs performances,
- valider une méthode d'évaluation des expositions.

INCENDIE – EXPLOSION

L'acide sulfurique est un composé non inflammable et non explosible.

Cependant, son action corrosive sur les principaux métaux usuels s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, ce qui peut provoquer incendie et explosion : en effet, l'hydrogène est un gaz très inflammable et explosible en mélange avec l'air (les limites d'explosivité inférieure et supérieure sont respectivement de 4 % et 75 % en volume).

En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone et les poudres sèches. Ne pas utiliser d'eau directement sur l'acide. On pourra utiliser l'eau pulvérisée ou sous forme de brouillard pour refroidir les récipients exposés ou ayant été exposés au feu.

Les intervenants qualifiés et entraînés seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants et de combinaisons de protection spéciales.

Si cela est possible, éloigner de la zone sinistrée les récipients contenant de l'acide sulfurique.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

Les effets de l'acide sulfurique sont essentiellement locaux quelle que soit la voie d'exposition. Ils sont liés à de nombreux facteurs, notamment la concentration et la durée de l'exposition. Lors d'une exposition par inhalation, les effets dépendent également de la taille des particules de l'aérosol (qui détermine le site du dépôt dans le tractus respiratoire), de l'humidité de l'environnement et du tractus respiratoire (qui détermine la taille des particules), de la fréquence respiratoire et de la capacité tampon des voies respiratoires et leur architecture (variable selon l'espèce).

TOXICOCINÉTIQUE – MÉTABOLISME [1, 5]

L'acide sulfurique se dissocie rapidement en ions H^+ et SO_4^{2-} ; les ions sulfates sont incorporés dans le pool des électrolytes de l'organisme, l'excédent est éliminé dans les urines. Les effets toxiques sont provoqués par les ions H^+ , qui modifient le pH localement.

Chez l'animal

La clairance du $[^{35}S]$ -acide sulfurique a été étudiée chez le rat, le cobaye et le chien exposés par voie nasale (1 à 20 mg/m^3 ; diamètre aérodynamique médian en masse (MMAD) 0,4-1,2 μm) pendant 30 secondes ou par instillation intranasale chez le rat et le cobaye. Les résultats indiquent que le soufre est rapidement éliminé des poumons (demi-vie 170, 230, 261 secondes chez le rat, le cobaye et le chien respectivement). Après instillation

intranasale, peu de soufre est absorbé ; 5 minutes après le traitement, il reste dans le nez 97,1 et 96,8 % de la dose chez le rat et le cobaye. L'absorption orale ou cutanée n'a pas été étudiée.

Chez l'homme

L'homme diffère de l'animal par la taille et l'architecture du tractus respiratoire ; le site de dépôt des particules, bien que régi par les mêmes facteurs, pourra diverger sensiblement. L'ammoniaque produite dans le tractus respiratoire peut neutraliser partiellement l'acidité de l'aérosol et modifier la sécrétion de mucus. Le mode de respiration influence également le dépôt des particules ; la dose déposée dans l'oropharynx, le larynx et la trachée supérieure est plus élevée lors d'une respiration buccale quelle que soit la taille des particules [6].

La rétention de l'acide sulfurique est de 50-87 % chez des volontaires exposés pendant 5 à 15 minutes par un masque facial à des concentrations de 0,4 à 1 mg/m^3 (MMAD 1 μm). Après une exposition à 0,471 mg/m^3 (MMAD 10 μm), 15 % seulement des ions H^+ , inhalés par la bouche, pénètrent dans les voies respiratoires inférieures (larynx, trachée, région broncho-pulmonaire) [5].

TOXICITÉ EXPÉRIMENTALE [1, 5]

Toxicité aiguë

L'acide sulfurique est toxique pour l'animal, surtout par inhalation de l'aérosol ; les particules de taille moyenne (MMAD env. 1 μm) sont les plus toxiques. Il est fortement irritant ou corrosif pour le tractus respiratoire et le tractus gastro-intestinal selon la voie d'exposition ; pur, il est corrosif pour la peau et l'œil.

Voie	Espèce	DL50/CL50 (durée)
Orale	Rat	2 140 mg/kg
Inhalatoire	Cobaye	30 mg/m^3 (8 h) (MMAD 0,8 μm)
		> 109 mg/m^3 (8 h) (MMAD 0,4 μm)
		50 mg/m^3 (8 h) (animal âgé)
	18 mg/m^3 (8 h) (animal jeune)	
	Rat	510 mg/m^3 (2 h)
		375 mg/m^3 (4 h)
425 mg/m^3 (8 h)		
Souris	320 mg/m^3 (2 h)	
	850 mg/m^3 (4 h)	
	600 mg/m^3 (8 h)	
Lapin	1 470 mg/m^3 (3,5 h)	
	1 610 mg/m^3 (7 h)	

Tableau I. Toxicité aiguë de l'acide sulfurique [1]

L'administration orale d'acide sulfurique produit des lésions caustiques sévères du tube digestif lorsque le pH de la solution est inférieur à 1,5. L'administration précoce d'eau aggrave ces lésions car elle augmente la quantité de liquide présente dans l'estomac sans modifier sensiblement son acidité.

L'exposition à des aérosols sulfuriques est responsable d'une irritation des voies respiratoires dont l'intensité dépend de la concentration atmosphérique d'acide, des

caractéristiques de l'aérosol, de la durée d'exposition et de la sensibilité des animaux exposés. Le cobaye est le plus sensible, les animaux jeunes plus que les plus âgés ; cette sensibilité peut être due à sa susceptibilité à développer une broncho-constriction et des spasmes du larynx. Les symptômes majeurs après exposition par inhalation sont ceux d'une corrosion locale : respiration difficile, hémorragie, œdème, atélectasie et épaississement de la paroi alvéolaire chez le cobaye, hémorragie et œdème du poumon et/ou ulcération des fosses nasales, de la trachée et du larynx chez le rat et la souris [1].

L'hyperréactivité bronchique apparaît chez le cobaye après une exposition unique pendant 8 heures à l'acide sulfurique (17,4 mg/m³, MMAD 0,8 µm ou 37,2 mg/m³, MMAD 0,4 µm). La réponse est plus rapide avec les aérosols de petit diamètre (10 à 15 minutes après l'exposition) qui agiraient sur les régions périphériques du poumon, provoquant une broncho-constriction ; les aérosols de diamètre supérieur (MMAD 2,5 µm) augmentent, par irritation des grosses bronches, la sécrétion de mucus qui peut provoquer une obstruction complète de celles-ci. Les aérosols de diamètre encore plus important (7 µm) ne pénètrent pas dans le tractus respiratoire supérieur.

L'exposition à l'acide sulfurique (1 mg/m³ pendant 4 heures) augmente la clairance pulmonaire d'autres particules (microsphères marquées au [⁵¹Cr] ou au [⁸⁵Strontium]) dont la demi-vie passe de 1 126 à 630 heures [5].

Irritation - Sensibilisation

L'acide sulfurique pur déposé sur la peau ou dans l'œil est corrosif, il provoque des brûlures sévères. La gravité des lésions produites dépend de la concentration de la solution (dépôt de 1 ml/kg sur peau abrasée sans occlusion) : une solution à 10 % induit une érosion de la peau, 5 % un érythème et un œdème et 2,5 % n'a aucun effet chez le rat et la souris ; aucun effet n'est observé sur la peau du cobaye et du lapin avec une solution à 10 % pendant 4 heures. La concentration sans effet pour l'œil du lapin est 1-1,25 % [5].

Une sensibilisation de la peau n'a pas été décrite bien que l'effet corrosif soit un facteur favorable à l'induction d'une allergie.

Toxicité subchronique, chronique [5, 6]

Les expositions répétées des animaux à l'acide sulfurique montrent une grande variabilité dans les réponses selon l'espèce et l'effet étudié. Les effets toxiques sont cependant dans tous les cas dus à une irritation locale, il n'y a pas d'effet systémique.

Chez le lapin, des expositions répétées à l'acide sulfurique, à des concentrations qui initialement augmentent la clairance mucociliaire des particules (0,25 mg/m³, 1 h/j, 5 j/semaine, 12 mois), provoquent dans le temps une baisse de cette clairance, accompagnée d'une augmentation du pourcentage des voies aériennes de petit calibre sans modification du nombre total de voies aériennes et du contenu en glycoprotéines acides du mucus intracellulaire ni modification tissulaire du poumon [8].

L'exposition prolongée de rats (100 mg/m³ pendant 5 jours), de cobayes (0,9 mg/m³ (MMAD 0,49 µm) ou 0,08 mg/m³ (MMAD 0,84 µm) ou 0,1 mg/m³ (MMAD 2,78 µm), 23 h/j, 7 j/semaine pendant 52 semaines) ou de souris (20 mg/m³, 7 h/j, du 6^e au 15^e jour de gestation) n'a pas d'effet sur le tractus respiratoire. Chez le singe, les modifications fonctionnelles et histologiques du tractus

respiratoire (hyperplasie de l'épithélium bronchique modérée à sévère, épaississement de la paroi des bronchioles) sont en liaison avec la concentration et la taille des particules ; elles sont particulièrement importantes à 4,79 mg/m³ (MMAD 0,73 µm) et minimales à 0,48 mg/m³ (MMAD 0,54 µm) et 2,45 mg/m³ (MMAD 3,6 µm) pour une exposition de 78 semaines.

Effets génotoxiques [5, 6]

Les effets génotoxiques observés in vitro seraient liés à la baisse du pH après traitement par l'acide sulfurique.

In vitro, l'acide sulfurique est sans effet dans le test d'Ames utilisant diverses lignées de *S. typhimurium* et d'*E. Coli* avec ou sans activateurs métaboliques. Il induit des aberrations chromosomiques dans les cellules ovariennes de hamster chinois (pH 3,5 à 7) avec ou sans activateurs métaboliques ; cet effet serait dû à la baisse du pH plus qu'à la substance elle-même. Une diminution de pH (quelle que soit la substance étudiée) induit des anomalies mitotiques, des mutations géniques, des aberrations chromosomiques et des transformations cellulaires dans les cellules de mammifère ; ces réponses sont fortement augmentées par la présence d'activateurs métaboliques.

Il n'y a pas d'étude *in vivo*.

Effets cancérigènes [6]

L'acide sulfurique est faiblement cancérigène pour l'animal ; le développement de tumeurs est lié à l'effet irritant local.

Un faible effet cancérigène local est observé, chez le rat et la souris, après traitement avec des solutions d'acide sulfurique par instillation intratrachéale ou intubation gastrique. Les tumeurs apparaissent au cours de la deuxième année au niveau des organes qui sont directement au contact de l'acide sulfurique :

- papillomes et micropapillomes du pré-estomac, hyperplasies de l'épithélium, hyperkératose et acanthose, après intubation gastrique ;
- chondrosarcome de la trachée, adénocarcinomes bronchiques, histiocytomes du poumon, tumeurs de l'œsophage et du pré-estomac, lymphomes, après instillation intratrachéale.

Des études réalisées avec des brouillards d'acide sulfurique n'ont pas montré d'effet cancérigène.

Effets sur la reproduction [5, 6]

D'après les connaissances actuelles, l'acide sulfurique ne semble pas embryo- ou fœtotoxique.

L'acide sulfurique est irritant/corrosif localement par les ions H⁺ ; seuls les ions sulfates, qui passent dans le sang, pourraient atteindre les organes reproducteurs. Ces anions n'ont probablement pas un grand rôle toxicologique car ils sont un métabolite normal des acides aminés soufrés et sont éliminés dans l'urine en cas d'excès.

Aucun effet significatif sur le nombre d'implantations ou de résorptions n'est observé chez la souris, exposée du 6^e au 15^e jour de gestation, ou le lapin, exposé du 6^e au 18^e jour de gestation, à 5 et 20 mg/m³ (MMAD 2,4 µm), 7 h/j. La forte concentration induit une baisse de poids maternel au début de l'exposition et une augmentation des rhinites et trachéites. Aucun effet n'est observé à cette concentration chez les embryons ou les fœtus de la souris ; chez le lapin, on note une augmentation de l'incidence de petites zones non ossifiées au niveau du crâne.

TOXICITÉ SUR L'HOMME

Toxicité aiguë [9 à 11]

L'acide sulfurique est corrosif pour la peau, les yeux, les voies respiratoires et digestives.

Le contact direct de la peau avec une solution concentrée d'acide sulfurique ($\text{pH} < 2$) entraîne des lésions caustiques d'autant plus sévères que le temps de contact est prolongé et que la concentration du produit est élevée. Elles se traduisent cliniquement par un érythème, une douleur et un œdème localisés auxquels succèdent rapidement des phlyctènes, des plages de nécrose et des ulcérations en l'absence de décontamination précoce. Ces lésions peuvent secondairement se surinfecter et laisser la place à des cicatrices inesthétiques, voire des séquelles fonctionnelles selon la localisation de la brûlure initiale.

Les projections de solutions concentrées d'acide sulfurique dans les yeux provoquent des brûlures oculaires graves se traduisant cliniquement par une douleur immédiate, un larmolement, une rougeur conjonctivale, un œdème local et souvent un blépharospasme. À la différence des lésions occasionnées par les bases fortes qui diffusent rapidement en profondeur en hydrolysant les protéines et en détruisant les cellules, l'acide sulfurique provoque une rapide nécrose d'homogénéisation des tissus superficiels, ce qui limite, dans le cas des contaminations peu importantes, sa pénétration au niveau des structures profondes de l'œil. En cas de projections importantes de solutions concentrées et de contact prolongé, l'iris et le cristallin peuvent cependant être lésés. En l'absence de décontamination immédiate et prolongée, des séquelles sont possibles telles qu'une cataracte, un glaucome, des opacités cornéennes, des lésions cicatricielles des paupières, voire une cécité.

L'exposition à des vapeurs, des aérosols ou des brouillards d'acide sulfurique se traduit cliniquement par des signes d'irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires. La gravité des symptômes dépend de la concentration atmosphérique en acide sulfurique, de la durée de l'exposition mais aussi de la taille des particules inhalées et du taux d'humidité ambiant.

Dans les formes de gravité modérée, les plus fréquentes, la symptomatologie associe une irritation du nez, des yeux et de la gorge, une sensation d'oppression thoracique douloureuse, une gêne respiratoire et de la toux. La principale complication est la constitution d'un œdème pulmonaire lésionnel retardé pouvant survenir jusqu'à 48 heures après l'exposition. Il peut être déclenché et aggravé par l'effort physique. Les complications infectieuses sont fréquentes.

Lors d'expositions massives, des formes suraiguës peuvent survenir, associant un bronchospasme asphyxique avec œdème laryngé et un syndrome de détresse respiratoire aiguë évoluant rapidement vers un état de choc et le décès par défaillance cardio-respiratoire.

Des séquelles sont possibles suite à l'inhalation d'acide sulfurique. La plus fréquente est le syndrome de dysfonction réactive des bronches, appelé aussi syndrome de Brooks ou encore RADS (reactive airways dysfunction syndrome). Il se caractérise par l'installation d'une hyperréactivité bronchique non spécifique responsable d'un syndrome asthmatiforme associant toux et dyspnée sibilante. Il peut durer des mois, voire des années. La plus

grave est la constitution d'une insuffisance respiratoire chronique. Elle fait généralement suite à une intoxication sévère avec syndrome de détresse respiratoire aiguë. Elle est en rapport avec des lésions anatomiques telles que des bronchectasies, une bronchiolite oblitérante, un emphysème et/ou une fibrose. Une hyposmie ou une anosmie parfois associée à une rhinite chronique peut enfin survenir en cas de destruction de la muqueuse pituitaire, des glandes de Bowman et des fibres nerveuses issues de la lame criblée ethmoïdale.

Les études réalisées chez des volontaires sains à de faibles concentrations, comprises entre 0,1 et 3 mg/m^3 , ont mis en évidence des effets tels qu'une augmentation de la fréquence respiratoire, une réduction de la clearance muco-ciliaire trachéo-bronchique, une augmentation des signes d'irritation respiratoire, une hyperréactivité bronchique ainsi que des anomalies fonctionnelles pulmonaires de type obstructif. Dans les études réalisées chez des sujets asthmatiques, les effets surviennent à de plus faibles concentrations et lors de plus brèves expositions. La détection olfactive de l'acide sulfurique, variable selon les individus, intervient pour des concentrations atmosphériques de l'ordre de 1 à 3 mg/m^3 .

L'ingestion d'une solution concentrée d'acide sulfurique provoque de graves lésions caustiques des voies digestives pouvant rapidement engager le pronostic vital. Elle provoque d'emblée des douleurs oro-pharyngées, rétro-sternales et épigastriques, une dysphagie, une hypersialorrhée et des vomissements fréquemment sanglants. Cette symptomatologie peut s'associer à des signes respiratoires en cas d'œdème laryngé et/ou de pneumopathie d'inhalation. L'examen oro-pharyngé et la fibroscopie œso-gastro-duodénale réalisés à un stade précoce révèlent une irritation intense et des ulcérations plus ou moins étendues du tractus digestif supérieur. Biologiquement, la nécrose tissulaire se traduit diversement par des troubles hydro-électrolytiques, une acidose métabolique, une hyperleucocytose, une hémolyse, une élévation des enzymes tissulaires et parfois par une coagulopathie de consommation. Une perforation digestive, une hémorragie digestive, un état de choc et des complications infectieuses peuvent survenir dans les premières semaines suivant l'ingestion. Des séquelles telles que des sténoses œsophagiennes et antrales sont possibles. La principale complication à long terme est la cancérisation des lésions cicatricielles.

Toxicité chronique [1, 3, 6, 7, 12]

Les anomalies les plus fréquemment rapportées dans les études réalisées chez les salariés exposés de façon chronique à de faibles concentrations d'acide sulfurique sont des érosions dentaires. Des signes d'irritation nasale, des bronchites ainsi que de discrètes anomalies fonctionnelles respiratoires ont, par ailleurs, été rapportés.

Chez 248 salariés travaillant dans 5 usines de fabrication d'accumulateurs, les seules anomalies corrélées à l'exposition à l'acide sulfurique (concentration moyenne de 0,21 mg/m^3) étaient une discrète diminution de la capacité vitale aux épreuves fonctionnelles respiratoires et, surtout, une fréquence élevée d'érosions dentaires. Ces dernières étaient notées, même après une exposition brève à de faibles concentrations atmosphériques (dès 0,23 mg/m^3 pendant 4 mois).

Chez 52 salariés travaillant dans 5 usines d'anodisation,

l'incidence des symptômes nasaux des employés exposés à des brouillards d'acide sulfurique a été étudiée. Une rhinorrhée, une obstruction nasale, des épistaxis et/ou un prurit étaient présents chez 40 % des sujets exposés à des concentrations comprises entre 0,035 et 2,1 mg/m³. L'examen de la muqueuse nasale révélait une hyperhémie, des plaques de décoloration et des ulcérations. Ces deux dernières manifestations étaient présentes chez les salariés les plus exposés (> 0,2 mg/m³). À l'examen histopathologique, les signes de métaplasie, d'atypie et de dysplasie étaient plus fréquents chez les salariés exposés par rapport aux non-exposés. D'après les auteurs, ces anomalies sont plus corrélées à l'intensité de l'exposition qu'à sa durée. Cette étude souffre toutefois de quelques faiblesses méthodologiques qui limitent la portée de ses résultats.

Une légère augmentation des cas de bronchite chronique a été rapportée dans une usine de fabrication de batteries parmi les salariés exposés à des brouillards d'acide sulfurique. Le niveau d'exposition moyen était de 1,4 mg/m³. Les tests fonctionnels respiratoires n'étaient pas altérés en comparaison des sujets non exposés.

Les contacts répétés de la peau avec des solutions d'acide sulfurique faiblement concentrées peuvent entraîner une dermatite de contact d'irritation.

Il n'y a pas de donnée publiée sur l'éventuel potentiel sensibilisant de l'acide sulfurique.

Effets cancérigènes [6, 7]

Dans une monographie en cours de publication, le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) classe les brouillards d'acides inorganiques forts de même que le procédé de fabrication de l'isopropanol utilisant des acides forts dans la catégorie 1 des cancérigènes pour l'homme. Dans une précédente évaluation datant de 1992, seuls les brouillards d'acides forts inorganiques contenant de l'acide sulfurique avaient été classés par le CIRC dans cette même catégorie.

Plusieurs études épidémiologiques de cohortes et cas-témoins ont été réalisées dans des secteurs industriels variés tels que la production d'acide sulfurique, d'alcool isopropylique, de savons, de détergents, d'engrais, la fabrication de batteries ou la métallurgie. Certaines de ces études souffrent de faiblesses méthodologiques qui gênent l'interprétation des résultats. La caractérisation des expositions est parfois inadéquate par manque de spécificité vis-à-vis de l'acide sulfurique. Dans d'autres cas, des facteurs confondants tels que la consommation de tabac ou d'alcool ou l'exposition à d'autres cancérigènes (chromates...) ne sont pas pris en compte. Malgré cela, l'ensemble des données disponibles suggère un lien entre l'exposition aux brouillards d'acides inorganiques forts contenant de l'acide sulfurique et la survenue de certains cancers de l'appareil respiratoire. Si le lien semble net quant au risque de survenue de cancers du larynx, il semble plus faible s'agissant du cancer du poumon. Un excès de risque de cancer de l'œsophage a par ailleurs été mis en évidence dans une étude cas-témoin canadienne, sans toutefois qu'il existe de relation dose-effet. Les mécanismes mis en jeu dans la survenue de ces cancers sont vraisemblablement liés aux phénomènes d'irritation chronique et de prolifération de l'épithélium des voies respiratoires.

Dans les études réalisées dans le secteur de la production

d'isopropanol par le procédé à l'acide fort, une fréquence élevée des cancers des sinus, du larynx et des poumons a été mise en évidence. L'agent causal est cependant incertain. Il pourrait s'agir notamment du sulfate de diisopropyle qui se forme lors de la réaction du propylène avec l'acide sulfurique et qui appartient à la catégorie des agents alkylants.

Effets sur la reproduction

Il n'y a pas de donnée publiée.

RÈGLEMENTATION

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 2^e trimestre 2014.

Les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques « Protection de la population », « Protection de l'environnement » et « Transport » ne sont que très partiellement renseignées.

HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL

1. Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-58 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

2. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Arrêté du 9 mai 2012 (JO du 10 mai 2012) modifiant l'arrêté du 30 juin 2004 modifié.

4. Maladies de caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

5. Classification et étiquetage

L'étiquette doit être conforme au règlement CLP à compter du 1^{er} décembre 2010 pour les substances et du 1^{er} juin 2015 pour les mélanges.

a) substances

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (L 353, JOUE du 31 décembre 2008)) introduit, dans l'Union européenne, le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage de l'oléum et de l'acide sulfurique harmonisés selon les deux systèmes (directive 67/548/CEE et règlement), figurent dans l'annexe VI du règlement CLP.

La classification est :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008
 - a) *oléum (...% SO₃)*
Corrosion catégorie 1A ; H 314
Toxicité spécifique pour certains organes cibles –
Exposition unique, catégorie 3 : Irritation des voies
respiratoires. STOT SE 3 ; H 335
 - b) *acide sulfurique en solution (≥ 15 %)*
Corrosion catégorie 1A ; H 314.
- selon la directive 67/548/CEE
 - a) *oléum (...% SO₃)*
R 14
Corrosif ; R 35
Irritant ; R 37
 - b) *acide sulfurique en solution (≥ 15 %)*
Corrosif ; R 35

Se reporter aux étiquettes au début de la fiche toxicologique.

b) **mélanges** (préparations) contenant de l'acide sulfurique :

- Règlement (CE) n° 1272/2008

ou

- Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (JO du 18 novembre 2004) transposant la directive 1999/45/CE.

Des limites spécifiques de concentration sont fixées à l'annexe 1 des substances dangereuses pour l'acide sulfurique.

6. Travaux interdits

- Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : article D. 4153-17 du Code du travail.

7. Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

PROTECTION DE LA POPULATION

- Article L. 5132-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73 du Code de la santé publique :
 - étiquetage (cf. 5).

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

- Installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) :

Les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE.

Pour savoir si une installation est concernée, se référer à la nomenclature ICPE en vigueur ; le ministère chargé de l'environnement édite une brochure téléchargeable et mise à jour à chaque modification (www.installations-classees.developpement-durable.gouv.fr/La-nomenclature-des-installations.html).

Pour plus d'information, consulter le ministère ou ses services (DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) ou les CCI (Chambres de Commerce et d'Industrie)).

TRANSPORT

Se reporter entre autre à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur au 1^{er} janvier 2011 (www.developpement-durable.gouv.fr/-Transport-des-marchandises-.html).

Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

RECOMMANDATIONS

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

■ Stocker le produit dans des locaux frais et bien ventilés, à l'abri de l'humidité et de toute source de chaleur ou d'ignition (rayons solaires, flammes, étincelles...), à l'écart des produits incompatibles, notamment matériaux combustibles, oxydants et bases fortes (voir Propriétés chimiques).

■ Bannir de la construction et du local tout métal ou objet métallique susceptible de réagir avec dégagement d'hydrogène au contact de l'acide sulfurique.

■ Le sol de ces locaux sera imperméable, résistant aux acides et formera cuvette de rétention, afin qu'en cas de déversement accidentel le liquide ne puisse se répandre au-dehors. Selon l'importance du stockage, prévoir l'écoulement vers une fosse de neutralisation.

■ Maintenir les récipients soigneusement fermés et étiquetés correctement.

■ Reproduire l'étiquette en cas de fractionnement de l'emballage.

■ Les citernes doivent être pourvues d'évents munis d'un dispositif de dessiccation d'air pour éviter l'entrée d'humidité dans les réservoirs d'acide concentré.

■ Prévoir, à proximité du local de stockage, des équipements de protection individuelle, notamment des appareils de protection respiratoire autonomes isolants, un poste d'eau à débit abondant.

■ Interdire de fumer.

■ Mettre le matériel électrique en conformité avec la réglementation en vigueur.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé le produit. En outre :

■ Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

■ N'entreposer dans les ateliers que des quantités limitées, ne dépassant pas celles nécessaires au travail à réaliser.

■ Éviter l'inhalation de vapeurs, aérosols ou brouillards d'acide. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir un captage des émissions à leur source ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire

pour certaines opérations. Leur choix dépend des conditions de travail. Si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type BE2P3. Choisir de préférence un masque complet. Pour des interventions d'urgence, utiliser un appareil de protection respiratoire isolant autonome.

- Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en acide sulfurique.

- Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Selon les opérations à réaliser et la concentration en acide, mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection résistants aux acides (combinaison, tablier...), des bottes ou des chaussures fermées, des écrans faciaux ou des lunettes de sécurité avec protections latérales et des gants. Ces effets doivent être en bon état et, s'ils ne sont pas à usage unique, nettoyés après chaque usage.

Les matières recommandées pour les gants dépendent de la concentration en acide sulfurique [18] :

- pour les concentrations < 30 % en acide sulfurique : caoutchouc naturel, caoutchouc butyle, caoutchouc nitrile, polychloroprène, polyéthylène, polychlorure de vinyle, Viton®, Viton®/caoutchouc butyle, Barrier® ou Silver Shield/4H® ;

- pour les concentrations de 30 % à 70 % : idem sauf le caoutchouc nitrile ;

- pour les concentrations > 70 % : caoutchouc butyle, polyéthylène, Viton®, Viton®/caoutchouc butyle, Barrier® ou Silver Shield/4H®. Le caoutchouc naturel, le caoutchouc nitrile, polychloroprène et polychlorure de vinyle ne sont pas recommandés ;

- pour l'acide sulfurique fumant ou oléum : Viton®, Viton®/caoutchouc butyle, Barrier® ou Silver Shield/4H® sont les seules matières recommandées ;

- quelle que soit sa concentration, l'acide sulfurique dégrade le polyalcool vinylique.

- Prévoir l'installation de douches et de fontaines oculaires.

- Effectuer les vidanges, transvasements, dilutions, dissolutions, de manière à éviter les surchauffes locales, les projections de liquide et la formation de vapeurs/brouillards/ aérosols.

- Pour les dilutions avec l'eau (réaction exothermique), verser lentement l'acide sulfurique dans l'eau par petites quantités et en agitant. NE JAMAIS VERSER D'EAU DANS L'ACIDE.

- Ne pas fumer, boire et manger dans les ateliers.

- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'acide sulfurique sans prendre les précautions d'usage [19].

- En cas de fuite ou de déversement accidentel d'acide sulfurique, faire évacuer le personnel, aérer la zone et ne laisser intervenir que des opérateurs spécialement entraînés munis d'un équipement de protection approprié.

- En cas de déversement accidentel de faible importance, récupérer immédiatement le produit à l'aide d'un absorbant : boudin, feuilles ou granulés hydrophiles (polypropylène en mélange ou non avec des fibres minérales ou végétales et des additifs spéciaux). Laver ensuite la surface souillée à l'eau.

- Ne pas rejeter l'acide sulfurique à l'égout ou dans l'environnement.

- Conserver les déchets et les eaux de nettoyage dans des récipients spécialement prévus à cet effet et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

- À l'embauchage, rechercher particulièrement des atteintes chroniques cutanées, respiratoires ou des voies aéro-digestives supérieures ainsi que des lésions kérato-conjonctivales chroniques. L'examen clinique peut être complété par une radiographie pulmonaire et des épreuves fonctionnelles respiratoires qui serviront d'examen de référence.

- La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires seront déterminées par le médecin du travail en fonction de l'importance de l'exposition. On recherchera plus particulièrement des signes d'irritation cutanée, oculaire, des voies aéro-digestives supérieures et broncho-pulmonaire ainsi que des érosions dentaires. Les examens complémentaires d'embauchage pourront également être répétés à intervalles réguliers.

- En l'absence d'équipement de protection individuelle approprié, déconseiller le port de lentilles de contact souples hydrophiles lors de travaux pouvant potentiellement exposer à des vapeurs ou aérosols d'acide. Celles-ci peuvent constituer une source d'irritation oculaire supplémentaire du fait de leur affinité pour ce type de produits. L'utilisation de verres correcteurs ou de lentilles rigides est préférable dans ce cas. Ces moyens de correction visuelle ne dispensent cependant pas du port d'équipements de protection oculaire adaptés.

- Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipoison. Préciser, si possible, le pH de la solution responsable. Les risques sont particulièrement graves lorsque le pH est inférieur à 2.

- En cas de contact cutané, retirer immédiatement les vêtements souillés et laver la peau à grande eau pendant 15 minutes. Ne réutiliser les vêtements qu'après les avoir décontaminés. Si des lésions cutanées apparaissent ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.

- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau tiède pendant 15 minutes, puis consulter un ophtalmologiste.

- En cas d'inhalation de vapeurs ou d'aérosols, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Dans tous les cas, faire transférer la victime à l'hôpital en ambulance médicalisée pour bilan clinique et radiologique, surveillance et traitement symptomatique, si nécessaire. En l'absence de symptômes, prévenir du risque de survenue d'un œdème pulmonaire lésionnel dans les 48 heures suivant l'exposition et de la nécessité de consulter en cas d'apparition de symptômes respiratoires.

- En cas d'ingestion de quelques gouttes d'une solution diluée (pH > 2), faire rincer la bouche et boire un ou deux verres d'eau. S'il apparaît des douleurs rétrosternales ou abdominales, des nausées ou des vomissements, consulter un médecin.

■ En cas d'ingestion d'une solution concentrée dont le pH est inférieur à 2, ou d'une solution dont le pH n'est pas connu, quelle que soit la quantité absorbée, ne pas faire boire et ne pas tenter de provoquer des vomissements ;

faire transférer rapidement par ambulance médicalisée en milieu hospitalier pour bilan des lésions caustiques du tractus digestif, surveillance et traitement symptomatique.

BIBLIOGRAPHIE

1. Sulfuric Acid. OECD SIDS Initial Assessment Report. UNEP Publications, 2001. (www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECD/SIDS/sidspub.html).
2. Sulfuric acid and sulfur trioxide. In : Kirk-Othmer - Encyclopedia of chemical technology. 5th edition. Vol. 23. Hoboken : Wiley-Interscience ; 2007 : 754-801.
3. Sulfuric acid. 2004. In : Documentation of the threshold limit values and biological exposures indices. Cincinnati : ACGIH ; 2007 : CD-ROM.
4. Leleu J, Triolet J - Réactions chimiques dangereuses. ED 697. Paris : INRS ; 2003.
5. Toxicological Profile for Sulfur Trioxide and Sulfuric Acid. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1998, Toxprofile Tp117. (www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp117.html).
6. Occupational exposures to mists and vapours from sulfuric acid and other strong inorganic acids. In : Occupational exposures to mists and vapours from strong inorganic acids and other industrial chemicals. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 54. Lyon : IARC ; 1992 : 41-130, 336p. (monographs.iarc.fr/).
7. A review of human carcinogens. Part F : Chemical agents and related occupations. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 100 (in prep). IARC, 2009 (monographs.iarc.fr/pdfnews/WG-100F.pdf).
8. Gearhart JM, Schlesinger RB - Sulfuric acid-induces changes in the physiology and structure of the tracheobronchial airways. *Environmental Health Perspectives*. 1989 ; 79 : 127-137.
9. Acides et bases minérales fortes. In : Testud F - Pathologie toxique professionnelle et environnementale. 3^e édition. Paris : Editions ESKA ; 2005 : 69-76, 672 p.
10. Acides et anhydrides. In : Bismuth C, Baud PJ, Conso F et al. - Toxicologie clinique, 5^e édition. Paris : Flammarion ; 2000 : 699-706, 1 092 p.
11. Sulfuric acid. In : Bingham E, Cohns B, Powell CH (Eds) - Patty's toxicology. Volume III. 5th edition. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 508-511, 1 312 p.
12. Van der Hagen M, Järnberg J - 140. Sulphuric, hydrochloric, nitric and phosphoric acids – The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals. *Arbete och Hälsa*, 2009 ; 43 (7). University of Gothenburg, Sweden : Arbetsmiljö Verket. 122p. (gupea.ub.gu.se/handle/2077/21106).
13. Acide sulfurique. – Aide mémoire technique « Les valeurs limites d'exposition professionnelles aux agents chimiques ». INRS, 2012. ED n° 984 (www.inrs.fr).
14. Acide sulfurique. In : Guide to Occupational Exposure Values. ACGIH, 2012.
15. Dietmar Breuer, Petra Heckmann, Krista Gusbeth, Gregoria Schwab, Morten Blaskowitz and Andreas Moritz, *J. Environ. Monit.*, 2012, 14, 440
16. Héry et al. Notes Documentaires n°1882, 1992, pp 241-248 - www.hst.fr
17. Échantillonnage statique d'un aérosol par le dispositif CATHIA. Fiche H5. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2002 (www.inrs.fr/metro-pol/).
18. Forsberg K, Mansdorf SZ - Quick selection guide to chemical protective clothing. 5th edition. Hoboken : John Wiley and Sons ; 2007 : 203 p.
19. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAMTS R 435. Paris : INRS ; 2008.

HISTORIQUE DES RÉVISIONS DE LA FICHE TOXICOLOGIQUE

1 ^{re} édition	1988
2 ^e édition (mise à jour partielle) • Règlementation	2004
3 ^e édition (mise à jour complète)	2010
4 ^e édition (mise à jour partielle) • Valeurs limites d'exposition professionnelle • Méthodes de détection et de détermination dans l'air. • Règlementation	2014



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
65, boulevard Richard-Lenoir 75011 Paris • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr