

Évaluation de la vitesse d'évaporation et de la concentration d'un composé organique volatil dans l'atmosphère d'un local de travail

L'Institut national de recherche et de sécurité (INRS)

Dans le domaine de la prévention des risques professionnels, l'INRS est un organisme scientifique et technique qui travaille, au plan institutionnel, avec la CNAMTS, les CRAM-CGSS et plus ponctuellement pour les services de l'État ainsi que pour tout autre organisme s'occupant de prévention des risques professionnels.

Il développe un ensemble de savoir-faire pluridisciplinaires qu'il met à la disposition de tous ceux qui, en entreprise, sont chargés de la prévention : chef d'entreprise, médecin du travail, CHSCT, salariés. Face à la complexité des problèmes, l'Institut dispose de compétences scientifiques, techniques et médicales couvrant une très grande variété de disciplines, toutes au service de la maîtrise des risques professionnels.

Ainsi, l'INRS élabore et diffuse des documents intéressants l'hygiène et la sécurité du travail : publications (périodiques ou non), affiches, audiovisuels, site Internet... Les publications de l'INRS sont distribuées par les CRAM. Pour les obtenir, adressez-vous au service prévention de la Caisse régionale ou de la Caisse générale de votre circonscription, dont l'adresse est mentionnée en fin de brochure.

L'INRS est une association sans but lucratif (loi 1901) constituée sous l'égide de la CNAMTS et soumise au contrôle financier de l'État. Géré par un conseil d'administration constitué à parité d'un collège représentant les employeurs et d'un collège représentant les salariés, il est présidé alternativement par un représentant de chacun des deux collèges. Son financement est assuré en quasi-totalité par le Fonds national de prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles.

Les Caisses régionales d'assurance maladie (CRAM) et Caisses générales de sécurité sociale (CGSS)

Les Caisses régionales d'assurance maladie et les Caisses générales de sécurité sociale disposent, pour participer à la diminution des risques professionnels dans leur région, d'un service prévention composé d'ingénieurs-conseils et de contrôleurs de sécurité. Spécifiquement formés aux disciplines de la prévention des risques professionnels et s'appuyant sur l'expérience quotidienne de l'entreprise, ils sont en mesure de conseiller et, sous certaines conditions, de soutenir les acteurs de l'entreprise (direction, médecin du travail, CHSCT, etc.) dans la mise en œuvre des démarches et outils de prévention les mieux adaptés à chaque situation. Ils assurent la mise à disposition de tous les documents édités par l'INRS.

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'INRS, de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite.

Il en est de même pour la traduction, l'adaptation ou la transformation, l'arrangement ou la reproduction, par un art ou un procédé quelconque (article L. 122-4 du code de la propriété intellectuelle). La violation des droits d'auteur constitue une contrefaçon punie d'un emprisonnement de trois ans et d'une amende de 300 000 euros (article L. 335-2 et suivants du code de la propriété intellectuelle).

Évaluation de la vitesse d'évaporation et de la concentration d'un composé organique volatil dans l'atmosphère d'un local de travail

*Jérôme Triolet, Benoît Sallé,
INRS, Paris*

ED 6058
juin 2009

SOMMAIRE

1. Vitesse d'évaporation	4
1.1 Vitesse d'évaporation d'une substance organique liquide.....	4
1.1.1 Hypothèses	4
1.1.2 Établissement d'un modèle permettant d'estimer la vitesse d'évaporation	4
1.1.3 Domaine de validité.....	5
1.2 Vitesse d'évaporation d'une substance organique dans une préparation liquide (mélange de substances)	5
2. Concentration moyenne d'une substance organique volatile dans l'atmosphère d'un lieu de travail	6
2.1 Établissement de la formule.....	6
2.2 Validité et considérations sur les paramètres	6
3. Correspondance avec les valeurs utilisées en hygiène et sécurité du travail pour prévenir les risques d'incendie, d'explosion et d'intoxication	7
3.1 Limite inférieure d'inflammabilité	7
3.2 Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)	7
4. Conclusion	7
Annexe I. Indices d'évaporation	8
Annexe II. Relation entre la vitesse d'évaporation et le niveau du liquide dans le récipient	8
Cas particulier de l'absence de mouvement d'air au-dessus du liquide	8
Annexe III. Conversion entre les proportions massiques et les proportions molaires	9

L' évaporation d'une substance, lorsqu'elle est isolée ou au sein d'une préparation, est une grandeur dont la connaissance présente, pour la prévention, beaucoup d'intérêt, et plus particulièrement lorsqu'il s'agit d'une substance volatile, inflammable ou toxique. La concentration d'une substance dans l'atmosphère étant en relation étroite avec sa vitesse d'évaporation par unité de surface (flux d'évaporation), pouvoir estimer ces deux grandeurs aide à l'évaluation a priori des risques encourus par les salariés.

Le but visé ici est de se faire une idée, à l'aide de quelques mesures ne nécessitant pas d'instruments spéciaux, de la concentration moyenne susceptible d'être atteinte dans l'atmosphère d'un local pour chaque produit utilisé. La comparaison de ce résultat avec la limite inférieure d'inflammabilité (LII) et les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP), s'il en existe, permettra, dans une première évaluation, de conclure quant aux risques d'inflammation, d'explosion ou d'intoxication auxquels sont exposés les salariés présents dans le local.

Il est toujours possible, bien sûr, de connaître cette concentration par mesure directe, c'est-à-dire le plus souvent au moyen d'un prélèvement suivi d'un dosage. Mais cette opération est parfois lourde à mettre en œuvre et ne permet pas d'avoir a priori une idée du risque existant. De tels dosages restent cependant la seule façon d'estimer l'exposition réelle des salariés lorsque le procédé industriel est mis en place.

Dans la première partie de ce document, une expression simple de la vitesse d'évaporation est proposée. Cette formule permettra, dans une deuxième partie, d'estimer la concentration moyenne en produit évaporé dans l'air d'un lieu de travail.

1. Vitesse d'évaporation

1.1 Vitesse d'évaporation d'une substance organique liquide

1.1.1 Hypothèses

On considère, dans ce document, le cas de l'évaporation d'un liquide volatil au repos au travers d'une surface supérieure libre placée en contact avec l'air d'un local de travail. Il peut s'agir, par exemple, d'une substance contenue dans un récipient laissé ouvert ou encore de l'épandage accidentel d'un liquide volatil sur le sol et de son évaporation consécutive. **La température du liquide est supposée nettement inférieure à sa température d'ébullition.**

La vitesse d'évaporation d'une substance organique liquide se caractérise par son flux massique (quantité de matière par unité de temps) traversant la surface d'évaporation. Ce flux d'évaporation dépend de divers facteurs thermodynamiques et cinétiques; les principaux étant les suivants :

- la masse moléculaire de la substance,
- la température de la phase liquide et sa pression de vapeur saturante,
- l'enthalpie de vaporisation,
- la capacité de la substance à diffuser dans l'air,
- la température ambiante,
- le temps d'évaporation,
- l'aire et la géométrie de la surface en contact avec l'air,
- la vitesse de l'air qui balaie la surface d'évaporation,
- les échanges de chaleur entre l'air et la surface libre du liquide, ainsi que ceux avec le sol dans le cas d'un déversement...

La multitude des modèles disponibles ainsi que leur complexité impose, afin de pouvoir extraire une formule simple et rapide d'utilisation, certaines hypothèses. L'analyse des études préalablement menées a abouti au choix d'un modèle pouvant constituer une bonne approximation de l'évaluation des rejets en produit volatil dans l'atmosphère, en prenant en compte les hypothèses suivantes :

- la surface du liquide est à l'air libre et à une température bien inférieure à sa température d'ébullition,
- la vapeur de la substance se comporte comme un gaz parfait,
- l'activité de la substance est égale à sa fraction molaire (loi de Raoult, voir § 1.2),
- la pression ambiante est normale (101,325 kPa),

- la substance ne réagit pas avec les éléments présents dans l'air,
- l'éventuel écoulement d'air au niveau de la surface (ventilation) est considéré comme laminaire,
- les propriétés physiques de la vapeur n'incluent pas les non condensables.

1.1.2 Établissement d'un modèle permettant d'estimer la vitesse d'évaporation

L'émission par évaporation à partir d'une surface libre peut ainsi se calculer, **comme pour les déversements**, avec une équation fondée sur le modèle de Cléments, tenant compte des différentes hypothèses précédentes :

$$J_i = K_i \cdot \frac{M_i \cdot F_i}{R \cdot T} \quad (1)$$

J_i est le flux d'évaporation en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

M_i est la masse moléculaire en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

F_i est la pression de vapeur saturante ou tension de vapeur en Pa

T est la température ambiante en Kelvin

R est la constante des gaz parfaits :

$8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

K_i est le coefficient de transfert de matière de la phase liquide à la phase gazeuse en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

La vitesse d'évaporation est ainsi obtenue en multipliant le flux par la surface d'évaporation.

La pression de vapeur saturante F du liquide peut être calculée en fonction de la température absolue du liquide T sous la forme d'une relation avec cinq constantes empiriques, $C1$ à $C5$, de la forme suivante [1] :

$$F = \exp\left(C1 + \frac{C2}{T} + C3 \cdot \ln(T) + C4 \cdot T^{C5}\right) \quad (2)$$

Cependant, le coefficient de transfert de matière de la phase liquide à la phase gazeuse (K_i) est une donnée absente de la littérature la plupart du temps ou difficilement applicable aux lieux de travail. En conséquence, l'usage était d'utiliser les indices d'évaporation (voir annexe I) afin de caractériser le liquide par rapport à un solvant de référence, l'acétate de butyle ou l'oxyde de diéthyle (éther éthylique).

Des mesures du flux massique d'évaporation (masse de substance évaporée par unité de temps et par unité de surface d'évaporation) ont tout de même été précédemment effectuées pour cette situation par plusieurs auteurs. Cependant, il s'agit souvent de mesures portant sur des sources de laboratoire de petite taille, par exemple un cristalliseur de 20 cm^2 pour Berton et Brats [2], ou encore de mesures réalisées en conditions de dispersion atmosphérique, par exemple pour Mackay et Matsugu [3] pour des vitesses de vent atteignant 6 à $7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Devant la complexité d'utilisation des formules proposées et leurs limites d'applicabilité, l'INRS en collaboration avec l'Ineris (Institut national de l'environnement industriel et des risques) a effectué une étude expérimentale [4] portant sur la détermination de la vitesse d'évaporation de solvants courants pour une surface d'évaporation et des valeurs de vitesses d'air représentatives de celles rencontrées sur les lieux de travail. Dans cette étude, les mesures ont été effectuées avec une aire de la source d'évaporation égale à 1 m^2 et des vitesses d'air au niveau de la surface comprises entre $0,3$ et $0,9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Liquides étudiés

Trois solvants représentatifs de ceux utilisés sur les lieux de travail [5] ont été choisis pour cette étude : l'acétone, l'alcool éthylique (éthanol) et le *n*-hexane. Les principales propriétés de ces trois liquides volatils sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Mode opératoire et résultats

Les essais ont consisté à établir la vitesse d'air de balayage choisie dans une galerie de 150 m de longueur et de section carrée d'une aire de 9 m^2 , à introduire le liquide volatil étudié dans un bac carré de 1 m de côté et 10 cm de profondeur et à enregistrer l'évolution au cours du temps des grandeurs suivantes :

- la masse de liquide contenue dans le bac,
- la température de l'air dans la galerie,
- la température en surface du liquide,
- la température du liquide au fond du bac.

La figure 1 illustre, à titre d'exemple, les évolutions temporelles des différentes grandeurs enregistrées pendant un des essais.

Liquide	Acétone	Éthanol	<i>n</i> -hexane
Formule	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$	C_6H_{14}
Masse molaire M ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0,05808	0,04607	0,08617
Pression de vapeur saturante à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (Pa)	24 700	5 900	16 000
VME (ppm)	500	1 000	20
Limite inférieure d'inflammabilité (% en volume)	2,15	3,3	1,1
Point d'éclair ($^\circ\text{C}$)	-18	12	-22

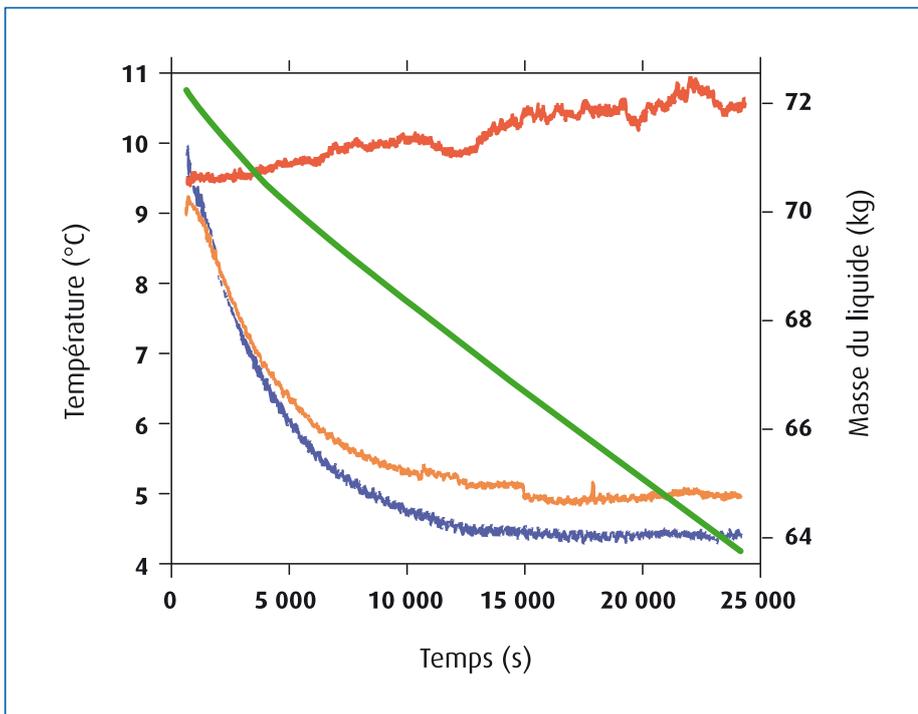


Figure 1. Évolutions temporelles pendant l'essai 02 de la masse du liquide (—) et des températures de l'air (—), du liquide en surface (—) et au fond du bac (—)

L'évaporation d'un liquide est un phénomène endothermique qui se traduit par une perte de masse et par une diminution simultanée de la température du liquide plus importante à la surface du liquide, siège de l'évaporation, qu'au fond du bac.

L'exploitation des différents essais permet d'accéder à la vitesse d'évaporation (perte de masse par unité de temps).

Quantitativement, les résultats montrent que l'éthanol présente la volatilité la plus faible parmi les trois solvants testés. Sous une vitesse d'air de $0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, il s'évapore en moyenne avec un flux 5,4 fois plus faible que le *n*-hexane et 6,3 fois moindre que l'acétone. Les différences entre les deux autres liquides volatils sont moins marquées. Le flux évaporatif du *n*-hexane représente en moyenne 94 % du flux de l'acétone à la vitesse d'air de $0,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et 72 % à la vitesse de $0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Des essais ont été menés afin de mettre en évidence l'influence de la géométrie de la source sur la vitesse d'évaporation. La diminution de l'aire de contact de 1 à $0,2 \text{ m}^2$ entraîne un accroissement du flux évaporatif, dans une proportion qui dépend fortement de l'orientation de la source par rapport à l'écoulement du flux d'air. Lorsque la source rectangulaire à aire réduite est disposée longitudinalement, en conservant la longueur de 1 m de la surface de contact selon la direction de l'écoulement, l'accroissement du

flux évaporatif est d'environ 27 %. Lorsque la plaque de recouvrement est placée transversalement, faisant baisser la longueur de 1 à $0,2$ mètre, le flux évaporatif augmente en moyenne d'environ 103 % et devient, par ailleurs, plus sensible aux valeurs de la température de surface du liquide.

La différence entre les vitesses d'évaporation mesurées à aire de contact constante pour une disposition longitudinale et pour une disposition transversale s'explique vraisemblablement de la façon suivante : au fur et à mesure de sa progression au-dessus de la source, l'air de balayage se charge peu à peu en vapeurs de la substance volatile, ce qui provoque une diminution continue de l'écart entre la pression de vapeur saturante et la pression partielle locale en substance dans l'air. Le flux évaporatif local tend donc à diminuer de l'arête amont de la source jusqu'à l'arête aval. Le flux global, sur lequel portent les mesures, est la moyenne des flux évaporatifs locaux et est ainsi d'autant plus affecté que la longueur de la source, mesurée selon la direction de l'écoulement, est grande.

Formule mathématique [4]

À partir de ces données expérimentales, une formule a été établie estimant la vitesse d'évaporation dans le cas d'un liquide répandu sur une surface ou contenu dans un récipient ouvert et soumis à un flux d'air :

$$V = 22,01 \times S \times U \times M^{0,4} \frac{F(T_s)}{P_{\text{atm}}} \quad (3)$$

V est la vitesse d'évaporation en $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$
 S est la surface d'évaporation en m^2
 M est la masse moléculaire en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
 U est la vitesse de l'air au niveau de la surface en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
 F est la pression de vapeur du liquide à la température de surface (T_s) en Pa
 P_{atm} est la pression atmosphérique en Pa

Il a été démontré que l'application de cette formule (3) permet de ne jamais sous-évaluer les vitesses d'évaporation quel que soit le flux d'air. De plus, l'incertitude de 33 % par rapport aux données expérimentales fournit, pour une première approche, une évaluation acceptable.

1.1.3 Domaine de validité

La relation (3) ne doit être appliquée que pour :

- des valeurs de vitesse d'air (U) entre $0,3$ et $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (pour $0 < U < 0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, prendre $U = 0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),
- des valeurs de température de surface (T_s) nettement inférieures à la température d'ébullition du liquide.

Il convient enfin de rappeler que cette formule ne peut être considérée comme valable que si le niveau du liquide demeure très voisin des bords supérieurs du récipient et si l'agitation de l'air est suffisante pour ne pas laisser se créer, au-dessus de la surface du liquide, un « bouchon » de vapeurs. Les raisons de ces restrictions sont exposées en détail dans l'annexe II.

1.2 Vitesse d'évaporation d'une substance organique dans une préparation liquide (mélange de substances)

Dans la pratique, on a souvent affaire à des préparations, mélanges de substances volatiles, et il est important d'estimer la vitesse d'évaporation de chaque substance constituant le mélange pour pouvoir en évaluer la concentration dans l'air.

Pour les mélanges de substances entièrement miscibles, ne réagissant pas chimiquement entre elles et ayant un comportement idéal, la pression partielle dans la phase gazeuse de chaque composant du mélange est égale à la tension de vapeur de la substance pure que multiplie sa fraction molaire dans la phase liquide (loi de Raoult).

Si A, B, ..., N sont les constituants d'un mélange, a, b, ..., n % leurs fractions molaires dans la phase liquide, F_a, F_b, \dots, F_n leurs pressions de vapeurs saturantes et P_a, P_b, \dots, P_n leurs pressions partielles, alors :

$$P_a = F_a \cdot \frac{a}{100}, P_b = F_b \cdot \frac{b}{100}, \dots, P_n = F_n \cdot \frac{n}{100}$$

avec $a + b + \dots + n = 100$.

Il suffit ensuite de remplacer, dans la formule de la vitesse d'évaporation (3), la pression de vapeur saturante de la substance par sa pression partielle dans le mélange. Soit, par exemple, pour le composé B :

$$V_b = 22,01 \times S \times U \times M_b^{0,4} \cdot \frac{F_b \cdot b}{P_{atm} \cdot 100} \quad (4)$$

On a toutefois souvent constaté que la vitesse d'évaporation de certains constituants pouvait être très différente de celle que l'on s'attendait à trouver, comme si certaines substances favorisait ou ralentissaient l'évaporation des autres sans pour autant se combiner chimiquement avec elles. Ces différences d'affinité entre les substances sont utilisées dans l'industrie des peintures et vernis pour ralentir la vitesse d'évaporation des constituants légers et ainsi rendre plus homogènes les films formés après l'évaporation des solvants.

Avant d'utiliser la formule (3) pour un mélange de substances, il est donc important de vérifier que les pressions de vapeur saturante de chaque constituant du mélange sont du même ordre de grandeur et qu'il n'existe pas d'azéotrope connu à la température concernée.

On peut enfin noter que, pour certains mélanges de substances courantes, il existe des tables, voire même des corrélations qui donnent, avec une certaine marge d'erreur, la pression de vapeur saturante d'une substance au-dessus du liquide.

2. Concentration moyenne d'une substance organique volatile dans l'atmosphère d'un lieu de travail

L'évaluation de la vitesse d'évaporation préalablement effectuée permet, à partir de données telles que la surface d'évaporation, le volume du local considéré et la quantité d'air transitant dans ce local, d'aboutir à une estimation de la concentration moyenne présente dans l'atmosphère pour chacune des substances mises en jeu.

Les hypothèses établies pour le choix du modèle permettant d'évaluer la vitesse d'évaporation et la concentration moyenne dans l'air conduisent à une approximation que l'on peut considérer comme acceptable en première approche.

L'application de cette formule ne dispense pas de prélèvements de contrôle qu'elle n'a pas la prétention de remplacer, mais elle permet de les compléter, d'éviter des erreurs grossières dans l'interprétation des résultats, et surtout d'effectuer a priori une évaluation des risques d'incendie, d'explosion et d'intoxication auxquels pourraient être exposés les salariés dans une situation donnée.

2.1 Établissement de la formule

Lorsqu'une substance s'évapore librement dans un local, il arrive un moment où la quantité qui s'échappe du local avec l'air extrait de ce local est égale à la quantité qui s'évapore pendant le même temps¹. À partir de cet instant, le régime est dit stationnaire et la concentration de la substance dans l'air est constante tant que les conditions générales restent les mêmes.

Soit :

Q le débit d'air en mètres cubes par unité de temps qui entre (ou sort) du local ($m^3 \cdot s^{-1}$)

Vol le volume du local en m^3

R le coefficient de renouvellement d'air dans le local, mesuré par le rapport :

$$\frac{Q}{Vol} (s^{-1})$$

V_i la vitesse d'évaporation mesurée ($g \cdot s^{-1}$)

C la concentration massique de la substance dans l'atmosphère ($g \cdot m^{-3}$)

La quantité de substance qui s'échappe du local par unité de temps est égale à $C \cdot Q$ et celle qui s'évapore est égale à V_i . En régime stationnaire, on a donc $C \cdot Q = V_i$.

D'où :

$$C = \frac{V_i}{Q}$$

Par ailleurs $Q = R \cdot Vol$

Ainsi :

$$C = \frac{V_i}{R \cdot Vol} \quad (5)$$

2.2 Validité et considérations sur les paramètres

La valeur trouvée pour C à l'aide de cette formule est une **valeur moyenne** correspondant à des vapeurs réparties de façon homogène dans l'atmosphère du local. Dans la réalité, la concentration en certains points peut s'écarter de C et même la dépasser notablement, des courants d'air entraînant les vapeurs dans des endroits déterminés ou des écrans empêchant le renouvellement homogène de l'air. Généralement, les concentrations en vapeurs seront d'autant plus élevées qu'on s'approchera de leur source. Une amélioration des prévisions est possible par l'application de modèles plus complexes (modèle à deux zones, modèle du panache...) ou par l'application de la ventilation prévisionnelle. La vitesse d'évaporation peut ainsi être utilisée dans un logiciel tel EOL-3D [6][7] pour calculer une distribution spatiale de concentration.

Des prélèvements judicieusement localisés restent, dans tous les cas, nécessaires pour estimer l'exposition réelle des salariés.

La mesure directe du taux de renouvellement de l'air (R) est possible mais présente de sérieuses difficultés [8]. Dans une optique d'évaluation, on attribuera à R une valeur approchée tout en restant inférieure à la réalité. Ainsi, l'expérience permet de savoir qu'un local sans qualité particulière avec les fenêtres et les portes maintenues fermées présente un coefficient de renouvellement horaire de l'air de $0,5$ à 3 h^{-1} ($1,4 \cdot 10^{-4}$ à $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

On considère que, pour un local dont les portes et les fenêtres sont fermées, on bénéficie en général d'une bonne marge de sécurité en prenant $R = 0,5 \text{ h}^{-1}$, soit $R = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Suivant la ventilation réelle du local, on pourra naturellement utiliser d'autres valeurs de R pour le calcul.

1. On prend comme hypothèse que le débit d'évaporation de la substance est faible devant le débit de renouvellement d'air du local, ce qui est généralement le cas dans un local de travail.

3. Correspondance avec les valeurs utilisées en hygiène et sécurité du travail pour prévenir les risques d'incendie, d'explosion et d'intoxication

La concentration estimée au chapitre 2 permet, en première approximation et par comparaison avec des valeurs repères utilisées en hygiène et sécurité du travail, de faire une évaluation a priori des risques encourus par les salariés, avant la mise en œuvre d'un procédé industriel par exemple.

3.1 Limite inférieure d'inflammabilité

De nombreux produits, à l'état gazeux ou sous forme de vapeurs, forment des mélanges inflammables avec l'air. La combustion ne peut s'entretenir que si le combustible et le comburant (généralement l'oxygène de l'air) se trouvent dans des proportions convenables.

On appelle limite inférieure d'inflammabilité (LII) d'un gaz ou d'une vapeur dans l'air la concentration minimale en volume dans le mélange au-dessus de laquelle il peut être enflammé.

Les LII sont généralement exprimées en pourcentage volumique de vapeurs ou de gaz dans l'air à la température de 25 °C et sous la pression atmosphérique normale. La modification de ces variables influe la valeur de la LII.

Pour comparaison avec ces valeurs, la concentration obtenue au chapitre 2 doit donc être convertie en pourcentage volumique.

Le pourcentage volumique (x) est relié à la concentration massique par la formule suivante :

$$x = \frac{C \cdot V_{\text{mol}}}{M} \times 100$$

où :

C est la concentration massique dans l'air en g.m⁻³

M est la masse moléculaire de la substance en g.mol⁻¹

V_{mol} est le volume d'une mole de gaz en m³.mol⁻¹ soit 24,45.10⁻³ à la pression atmosphérique et à 25 °C

Si le pourcentage volumique est supérieur à 25 %² de la LII, des mesures contre le risque d'inflammation et d'explosion sont à prendre immédiatement. Le renouvellement d'air devra être amélioré quelle que soit la technologie choisie (ventilation générale ou locale) afin que le pourcentage volumique reste en deçà de la limite exigible. La mise en place d'un encoffrement et d'une aspiration locale au plus proche du lieu d'émanation des vapeurs constitue la meilleure solution. Il peut, de plus, être nécessaire de suivre en continu l'évolution de la concentration atmosphérique du polluant à l'aide d'un détecteur (explosimètre) correctement étalonné.

3.2 Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) [9]

La valeur limite d'une substance chimique représente sa concentration dans l'air que peut respirer une personne pendant un temps déterminé sans risque d'altération pour sa santé, même si des modifications physiologiques réversibles sont parfois tolérées. Aucune atteinte organique ou fonctionnelle de caractère irréversible ou prolongé n'est raisonnablement prévisible. **Les valeurs limites doivent être considérées comme des objectifs minimaux.**

On distingue deux types de valeurs :

– des valeurs limites d'exposition de court terme, dont le respect permet d'éviter le risque d'effets toxiques immédiat ou à court terme,

– des valeurs limites d'exposition sur 8 heures destinées à protéger les travailleurs des effets à long terme, mesurées ou estimées sur la durée d'un poste de travail de 8 heures.

Les VLEP des substances formant des vapeurs dans l'air sont généralement exprimées en concentrations massiques (mg.m⁻³), directement comparables à la valeur C calculée au chapitre 2, ou en volume (ppm = partie par million). La correspondance entre les valeurs exprimées dans les deux unités de mesure est donnée par la formule suivante :

$$[\text{mg.m}^{-3}] = \frac{[\text{ppm}] \cdot M}{V_{\text{mol}}}$$

où :

M est la masse moléculaire en g.mol⁻¹

V_{mol} est le volume molaire en l.mol⁻¹ soit 24,45 à la pression atmosphérique et 25 °C

Les valeurs des différentes VLEP applicables en France sont rassemblées dans la brochure ED 984 [9] publiée par l'INRS.

4. Conclusion

L'établissement d'une formule expérimentale permettant d'estimer, en première approche et avec une incertitude de 33 %, la vitesse d'évaporation d'une substance organique liquide dans l'atmosphère d'un local donne une des bases indispensables à l'estimation rapide et a priori de la concentration moyenne de cette substance dans l'atmosphère de travail.

Cette concentration, estimée en tenant compte de la ventilation générale du local, fournit, par comparaison avec les valeurs repères utilisées en hygiène et sécurité du travail (LII et VLEP), les bases d'une évaluation rapide et a priori des risques d'inflammation, d'explosion et d'intoxication auxquels sont susceptibles d'être exposés les salariés présents.

Il faudra cependant garder à l'esprit que toute modification des hypothèses retenues pour l'élaboration des formules proposées peut avoir une incidence non négligeable sur les résultats obtenus et que leur application ne dispense pas, bien entendu, de prélèvements de contrôle.

2. Ce pourcentage doit rester inférieur à 10 % de la LII dans le cas où des personnes travaillent dans cette atmosphère (voir circulaire du 9 mai 1985 relative au commentaire technique des décrets 84-1093 et 84-1094 du 7 décembre 1984 concernant l'aération et l'assainissement des lieux de travail, non parue au JO).

Annexe I. Indices d'évaporation

Les difficultés pour mesurer les vitesses d'évaporation absolues, dues essentiellement au nombre important de paramètres à contrôler, conduisent les industriels et les normalisateurs à leur préférer les indices d'évaporation normalisés, relatifs à des substances étalons (éther éthylique ou acétate de butyle).

Parmi les mesures relatives, une des plus employées – car rapide et facile à mettre en œuvre – consiste à mesurer le temps de disparition d'une tâche (quantité de substance connue) sur un papier de filtre.

La norme **NF T 30-30** [10] donne la définition de l'indice de volatilité (ou d'évaporation) d'un solvant de la manière suivante: l'indice de volatilité (I_{acbu}) est le quotient de la durée d'évaporation de **l'acétate de n-butyle** pris comme solvant de référence, par la durée d'évaporation du solvant étudié;

ces durées étant mesurées dans les conditions décrites dans cette même norme.

Selon la norme **DIN 53170** [11], l'indice de volatilité d'un solvant ($I_{\text{éther}}$) par rapport à **l'éther éthylique** est égal au quotient de la durée d'évaporation du solvant étudié par la durée d'évaporation de l'éther éthylique pris comme référence (les conditions opératoires étant identiques à celles de la norme NF T 30-301).

Ainsi, selon la norme NF T 30-301 :

$$I_{\text{acbu}} = \frac{\text{Durée d'évaporation de l'acétate de butyle}}{\text{Durée d'évaporation du solvant étudié}}$$

selon la norme DIN 53170 :

$$I_{\text{éther}} = \frac{\text{Durée d'évaporation du solvant étudié}}{\text{Durée d'évaporation de l'éther éthylique}}$$

Il reste difficile, à partir de ces indices d'évaporation déterminés sous certaines conditions (pression, température, humidité, taux de renouvellement d'air, etc.), de remonter à une valeur de vitesse dans des conditions réelles. De plus, l'existence de ces deux indices normalisés complique parfois la comparaison entre deux substances pour lesquelles on dispose d'indices selon l'une et l'autre norme.

La formule suivante permet d'effectuer cette comparaison :

$$\frac{\text{Durée d'évaporation du solvant } S_1}{\text{Durée d'évaporation du solvant } S_2} = \frac{12}{I_{\text{acbu}}(S_1) \times I_{\text{éther}}(S_2)}$$

Le résultat obtenu ($>$ ou $<$ à 1) permet de conclure quant à la volatilité de la substance 1 par rapport à la substance 2.

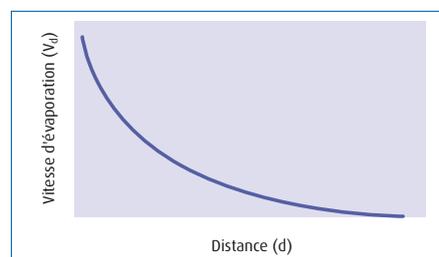
Annexe II. Relation entre la vitesse d'évaporation et le niveau du liquide dans le récipient

Lorsque le liquide en cours d'évaporation est contenu dans un récipient, un fût par exemple, le niveau baisse peu à peu. Et, même si toutes les conditions générales restent constantes, en particulier la vitesse de l'air U , la vitesse d'évaporation V_i diminue progressivement.

Pour un récipient cylindrique de surface S et de hauteur totale h , si l'on appelle d la distance entre le niveau du liquide et le bord supérieur du récipient et V_0 la vitesse d'évaporation au niveau du bord supérieur, la vitesse d'évaporation V_d au niveau de d est donnée par la formule empirique suivante :

$$V_d = V_0 \cdot \frac{1}{\frac{10 \cdot d}{\sqrt{S}} + 1}$$

La courbe représentative est une portion d'hyperbole. Pour une baisse de niveau faible, la variation de V_d est grande.



Cas particulier de l'absence de mouvement d'air au-dessus du liquide

À noter également que, lorsqu'on mesure la vitesse d'évaporation V_i dans un air parfaitement calme, la valeur trouvée peut être très différente de la valeur calculée, la couche de vapeurs au-dessus de la surface du liquide jouant le rôle de « bouchon » (la plupart des substances organiques volatiles ont une densité de vapeur par rapport à l'air supérieure à 1).

Annexe III. Conversion entre les proportions massiques et les proportions molaires

De manière générale, les fournisseurs de produits chimiques expriment les quantités de substance présentes dans une préparation en pourcentages massiques. La conversion en pourcentage molaire devient obligatoire pour l'application de nombreuses formules (voir formule (4), § 1.2).

Soit A, B, C, trois substances formant une préparation et x_a , x_b , x_c , leurs pourcentages massiques dans cette préparation.

Le pourcentage molaire de A est donné par :

$$a = \frac{n_a}{n_a + n_b + n_c} \times 100$$

n_a , n_b , n_c étant le nombre de moles respectivement de A, B, C,

d'où :

$$a = \frac{\frac{m_a}{M_a}}{\frac{m_a}{M_a} + \frac{m_b}{M_b} + \frac{m_c}{M_c}} \times 100$$

m_a , m_b , m_c étant les masses des substances A, B et C dans la préparation et M_a , M_b , M_c leur masse molaire

Sachant que $m_a = x_a (m_a + m_b + m_c)$, on obtient après simplification par $(m_a + m_b + m_c)$ la formule suivante pour le pourcentage molaire de A :

$$a = \frac{\frac{x_a}{M_a}}{\frac{x_a}{M_a} + \frac{x_b}{M_b} + \frac{x_c}{M_c}} \times 100$$

La même formule s'applique aux autres composants du mélange (B et C).

Pour en savoir plus

Documents INRS

[1] Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O. – Perry's chemical engineers' handbook. 7^e éd. New York, McGraw-Hill, 1997.

[2] Berton A., Brats G. – Vitesse d'évaporation. *Cahiers de notes documentaires*. ND 507-45-66, INRS, 1966, 45, pp. 275-281.

[3] Mackay D., Matsugu R.S. – Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1973, 51, pp. 434-439.

[4] Braconnier R. et coll. – Mesure du flux d'évaporation de liquides volatils dans les ambiances de travail. *Hygiène et sécurité du travail*. ND 2296-212-08, INRS, 2008, 212, pp. 61-71.

[5] Triolet J. – Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004. *Hygiène et sécurité du travail*. ND 2230-199-05, INRS, 2005, 199, pp. 65-97.

[6] EOL : un logiciel de ventilation prévisionnelle applicable à l'assainissement de l'air des locaux de travail. ND 2029, INRS, 1996, 16 p.

[7] Collineau S. et coll. – Validation expérimentale du logiciel de ventilation prévisionnelle EOL-3D en conditions isothermes. ND 2040, INRS, 1997, 15 p.

[8] Principes généraux de ventilation. *Guide pratique de ventilation n° 0*. ED 695, INRS, 2001, 36 p.

[9] Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. ED 984, INRS, 2007, 20 p.

[10] Norme NFT 30-301 – Détermination de l'indice de volatilité d'un solvant. AFNOR, août 1969, 4 p.

[11] Norme DIN 53170 – Solvents for paints, varnishes and similar coating materials; determination of the evaporation rate. Deutsches Institut für Normung, août 1991, 2 p.

● Guide de rédaction d'un schéma des émissions dans le secteur de la production des peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles et adhésifs. Ministère de l'Écologie et du Développement durable, ADEME et FIPEC, avril 2002, <http://www.fipec.org>

● Estimating Releases and Waste Treatment Efficiencies For the Toxic Chemical Release Inventory Form. US Environmental Protection Agency, 560 4-88-002, décembre 1987.

● Emission Factor Documentation for AP-42, Section 7.1. Organic Liquid Storage Tanks. US Environmental Protection Agency, septembre 1997, <http://www.epa.gov>

● Olander L. – Equations and formulas for air and air contaminants – a literature review. National institute of occupational health. 1994, 16 p.

● Guide d'intervention face au risque chimique. Fédération nationale des sapeurs-pompiers de France. Édition 2002, 624 p.

Les normes peuvent être obtenues en s'adressant à : Association française de normalisation (AFNOR) 11, avenue Francis de Pressensé 93571 Saint-Denis La Plaine cedex

Pour commander les films (en prêt), les brochures et les affiches de l'INRS, adressez-vous au service prévention de votre CRAM ou CGSS.

Services prévention des CRAM

ALSACE-MOSELLE

(67 Bas-Rhin)
14 rue Adolphe-Seyboth
BP 10392
67010 Strasbourg cedex
tél. 03 88 14 33 00
fax 03 88 23 54 13
prevention.documentation@cram-alsace-moselle.fr
www.cram-alsace-moselle.fr

(57 Moselle)
3 place du Roi-George
BP 31062
57036 Metz cedex 1
tél. 03 87 66 86 22
fax 03 87 55 98 65
www.cram-alsace-moselle.fr

(68 Haut-Rhin)
11 avenue De-Lattre-de-Tassigny
BP 70488
68018 Colmar cedex
tél. 03 89 21 33 02
fax 03 89 21 62 21
www.cram-alsace-moselle.fr

AQUITAINE

(24 Dordogne, 33 Gironde,
40 Landes, 47 Lot-et-Garonne,
64 Pyrénées-Atlantiques)
80 avenue de la Jallère
33053 Bordeaux cedex
tél. 05 56 11 64 36
fax 05 57 57 70 04
documentation.prevention@cramaquitaine.fr

AUVERGNE

(03 Allier, 15 Cantal, 43 Haute-Loire,
63 Puy-de-Dôme)
48-50 boulevard Lafayette
63058 Clermont-Ferrand cedex 1
tél. 04 73 42 70 76
fax 04 73 42 70 15
preven.cram@wanadoo.fr

BOURGOGNE et FRANCHE-COMTÉ

(21 Côte-d'Or, 25 Doubs,
39 Jura, 58 Nièvre, 70 Haute-Saône,
71 Saône-et-Loire, 89 Yonne,
90 Territoire de Belfort)
ZAE Cap-Nord
38 rue de Cracovie
21044 Dijon cedex
tél. 03 80 70 51 32
fax 03 80 70 51 73
prevention@cram-bfc.fr
www.cram-bfc.fr

BRETAGNE

(22 Côtes-d'Armor, 29 Finistère,
35 Ille-et-Vilaine, 56 Morbihan)
236 rue de Châteaugiron
35030 Rennes cedex
tél. 02 99 26 74 63
fax 02 99 26 70 48
drpcdi@cram-bretagne.fr
www.cram-bretagne.fr

CENTRE

(18 Cher, 28 Eure-et-Loir, 36 Indre,
37 Indre-et-Loire, 41 Loir-et-Cher, 45 Loiret)
36 rue Xaintrailles
45033 Orléans cedex 1
tél. 02 38 81 50 00
fax 02 38 79 70 29
prev@cram-centre.fr

CENTRE-OUEST

(16 Charente, 17 Charente-Maritime,
19 Corrèze, 23 Creuse, 79 Deux-Sèvres,
86 Vienne, 87 Haute-Vienne)
4 rue de la Reynie
87048 Limoges cedex
tél. 05 55 45 39 04
fax 05 55 79 00 64
cirp@cram-centreouest.fr
www.cram-centreouest.fr

ÎLE-DE-FRANCE

(75 Paris, 77 Seine-et-Marne,
78 Yvelines, 91 Essonne, 92 Hauts-de-Seine,
93 Seine-Saint-Denis, 94 Val-de-Marne,
95 Val-d'Oise)
17-19 place de l'Argonne
75019 Paris
tél. 01 40 05 32 64
fax 01 40 05 38 84
prevention.atmp@cramif.cnamts.fr

LANGUEDOC-ROUSSILLON

(11 Aude, 30 Gard, 34 Hérault,
48 Lozère, 66 Pyrénées-Orientales)
29 cours Gambetta
34068 Montpellier cedex 2
tél. 04 67 12 95 55
fax 04 67 12 95 56
prevdoc@cram-lr.fr

MIDI-PYRÉNÉES

(09 Ariège, 12 Aveyron, 31 Haute-Garonne,
32 Gers, 46 Lot, 65 Hautes-Pyrénées,
81 Tarn, 82 Tarn-et-Garonne)
2 rue Georges-Vivent
31065 Toulouse cedex 9
tél. 0820 904 231 (0,118 €/min)
fax 05 62 14 88 24
doc.prev@cram-mp.fr

NORD-EST

(08 Ardennes, 10 Aube, 51 Marne,
52 Haute-Marne, 54 Meurthe-et-Moselle,
55 Meuse, 88 Vosges)
81 à 85 rue de Metz
54073 Nancy cedex
tél. 03 83 34 49 02
fax 03 83 34 48 70
service.prevention@cram-nordest.fr

NORD-PICARDIE

(02 Aisne, 59 Nord, 60 Oise,
62 Pas-de-Calais, 80 Somme)
11 allée Vauban
59662 Villeneuve-d'Ascq cedex
tél. 03 20 05 60 28
fax 03 20 05 79 30
bedprevention@cram-nordpicardie.fr
www.cram-nordpicardie.fr

NORMANDIE

(14 Calvados, 27 Eure, 50 Manche,
61 Orne, 76 Seine-Maritime)
Avenue du Grand-Cours, 2022 X
76028 Rouen cedex
tél. 02 35 03 58 22
fax 02 35 03 58 29
prevention@cram-normandie.fr

PAYS DE LA LOIRE

(44 Loire-Atlantique, 49 Maine-et-Loire,
53 Mayenne, 72 Sarthe, 85 Vendée)
2 place de Bretagne
44932 Nantes cedex 9
tél. 0821 100 110
fax 02 51 82 31 62
prevention@cram-pl.fr

RHÔNE-ALPES

(01 Ain, 07 Ardèche, 26 Drôme,
38 Isère, 42 Loire, 69 Rhône,
73 Savoie, 74 Haute-Savoie)
26 rue d'Aubigny
69436 Lyon cedex 3
tél. 04 72 91 96 96
fax 04 72 91 97 09
preventionrp@cramra.fr

SUD-EST

(04 Alpes-de-Haute-Provence,
05 Hautes-Alpes, 06 Alpes-Maritimes,
13 Bouches-du-Rhône, 2A Corse Sud,
2B Haute-Corse, 83 Var, 84 Vaucluse)
35 rue George
13386 Marseille cedex 5
tél. 04 91 85 85 36
fax 04 91 85 75 66
documentation.prevention@cram-sudest.fr

Services prévention des CGSS

GUADELOUPE

Immeuble CGRR, Rue Paul-Lacavé, 97110 Pointe-à-Pitre
tél. 05 90 21 46 00 – fax 05 90 21 46 13
lina.palmont@cgss-guadeloupe.fr

GUYANE

Espace Turenne Radamonthe, Route de Raban,
BP 7015, 97307 Cayenne cedex
tél. 05 94 29 83 04 – fax 05 94 29 83 01

LA RÉUNION

4 boulevard Doret, 97405 Saint-Denis Messag cedex 9
tél. 02 62 90 47 00 – fax 02 62 90 47 01
prevention@cgss-reunion.fr

MARTINIQUE

Quartier Place-d'Armes, 97210 Le Lamentin cedex 2
tél. 05 96 66 51 31 – 05 96 66 51 32 – fax 05 96 51 81 54
prevention972@cgss-martinique.fr

COLLECTION DES AIDE-MÉMOIRE TECHNIQUES

L'évaporation d'une substance, lorsqu'elle est isolée ou au sein d'une préparation, est une grandeur dont la connaissance présente, pour la prévention des risques professionnels, beaucoup d'intérêt, et plus particulièrement lorsqu'il s'agit d'une substance volatile, inflammable ou toxique.

Le but visé ici est de se faire une idée, à l'aide de quelques mesures ne nécessitant pas d'instruments spéciaux, de la concentration moyenne susceptible d'être atteinte dans l'atmosphère d'un local pour chaque produit utilisé. La comparaison de ce résultat avec la limite inférieure d'inflammabilité (LII) et les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP), s'il en existe, permettra, dans une première évaluation, de conclure quant aux risques d'inflammation, d'explosion ou d'intoxication auxquels sont exposés les salariés présents dans le local.

