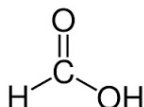


Acide formique

Fiche toxicologique n°149 - Edition Avril 2024

Généralités

Formule :



Substance(s)

Nom	Détails
Acide formique	Famille chimique Acides carboxyliques aliphatiques
	Numéro CAS 64-18-6
	Numéro CE 200-579-1
	Numéro index 607-001-00-0
	Synonymes Acide méthanoïque

Etiquette



ACIDE FORMIQUE... (≥ 90 %)

Danger

- H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux

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

200-579-1

- Selon l'annexe VI du règlement CLP. Cet étiquetage harmonisé et la classification associée sont d'application obligatoire. Cette classification harmonisée doit être complétée le cas échéant par le metteur sur le marché (autoclassification) et la substance étiquetée en conséquence (cf. § "Classification et étiquetage" du chapitre "Réglementation").
- Si cette substance est mise sur le marché sous forme d'une solution aqueuse, le fournisseur doit indiquer sur l'étiquette la concentration de la solution en pourcentage (Note B).

Caractéristiques

Utilisations

[1,4]

L'acide formique est essentiellement utilisé dans les applications suivantes :

- comme conservateur d'ensilage ;
- dans les industries du textile, du cuir et du papier ;
- en galvanoplastie ;
- comme réactif en synthèse organique, en particulier dans la fabrication de formiates (arômes artificiels) ;
- comme coagulant dans la fabrication du caoutchouc ;
- dans la fabrication d'insecticides, d'additifs alimentaires, de détartrants domestiques...

- en apiculture.

Propriétés physiques

[1 à 7]

L'acide formique est un liquide incolore, volatil, d'odeur âcre et pénétrante. Il est miscible à l'eau, l'éther éthylique, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le méthanol, l'éthanol... Il est partiellement miscible dans le toluène et les xylènes.

Une solution aqueuse d'acide formique à 10 g/L a un pH de 2,2.

Nom Substance	Détails	
Acide formique	Formule	CH₂O₂
	N° CAS	64-18-6
	Etat Physique	Liquide
	Masse molaire	46,03 g/mol
	Point de fusion	8,4 °C
	Point d'ébullition	100 à 101 °C
	Densité	1,22 (à 20 °C)
	Densité gaz / vapeur	1,59 (air = 1)
	Pression de vapeur	4,4 kPa à 20 °C 7,3 kPa à 30 °C 17 kPa à 50 °C
	Indice d'évaporation	2,1 (acétate de butyle = 1)
	Point d'éclair	45 à 50 °C (coupelle fermée)
	Température d'auto-inflammation	> 480 °C
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	Limite inférieure : 10 Limite supérieure : 45,5
	Coefficient de partage n-octanol / eau (log Pow)	-0,54

À 25 °C et 101,3 kpa, 1 ppm = 1,8 mg/m³.

Les solutions d'acide formique généralement commercialisées contiennent entre 85 et 95 % en poids d'acide. Leurs principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

	Point de fusion	Point d'ébullition	Densité (à 20 °C)	Point d'éclair (coupelle fermée)
Solution à 85 %	-13 °C	107 °C	1,195	65 °C
Solution à 95 %	-2 °C	103 °C	1,21	56 °C

Propriétés chimiques

[1 à 6]

L'acide formique est un acide organique moyennement fort, peu stable dans les conditions normales d'utilisation ; sa décomposition peut intervenir dès la température ambiante. L'acide formique concentré se décompose lentement lorsqu'il est stocké pour générer de l'eau et du dioxyde de carbone, réaction pouvant entraîner par surpression, l'explosion du contenant.

La décomposition thermique de l'acide formique libère du monoxyde de carbone et à plus haute température du dioxyde de carbone et de l'hydrogène (gaz extrêmement inflammable et réactif).

L'acide formique est un agent de réduction puissant qui peut réagir violemment avec les produits oxydants, les bases, l'aluminium... Un risque d'explosion est possible notamment avec le peroxyde d'hydrogène, l'hypochlorite de sodium (chauffé), les catalyseurs à base de nickel et le nitrométhane. Il attaque la plupart des métaux ainsi que de nombreux plastiques.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP)

[8]

Des VLEP dans l'air des lieux de travail ont été établies pour l'acide formique.

Substance	Pays	VLEP 8h (ppm)	VLEP 8h (mg/m ³)	VLEP CT (ppm)	VLEP CT (mg/m ³)
Acide formique	France (VLEP réglementaire indicative - 2007)	5	9	-	-
Acide formique	Union européenne (2006)	5	9	-	-
Formic acid	Allemagne (Valeurs MAK)	5	9,5	10	19

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

- Prélèvement par pompage de l'air à travers un tube contenant deux plages de silicate de magnésium (FLORISIL®). Extraction de l'acide formique retenu avec de l'éluant ou de l'eau ultra pure (acidifiée ou non). Dosage réalisé par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [9, 10] ou électrophorèse capillaire [11].
- Prélèvement par pompage de l'air à travers une cassette contenant deux filtres en fibre de quartz imprégnés par du carbonate de sodium. Extraction de l'acide formique retenu avec l'éluant. Dosage réalisé par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [12].
- Prélèvement par pompage de l'air à travers un tube contenant deux plages de gel de silice précédé éventuellement d'un préfiltre pour retenir les éventuelles formiates particulières. Extraction de l'acide formique retenu par la soude [14, 15] ou à chaud par de l'eau ultra pure [13]. Dosage réalisé par chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique [13], détecteur à barrette de diode (DAD) ou détecteur UV [14, 15].
- L'utilisation d'un appareil à réponse instantanée équipé d'un tube réactif colorimétrique DRAEGER (Acide formique 1/a) ou GASTEC (Acetic acid n°81) et MSA (Acide acétique-1) est possible en première approche, mais n'assure toutefois ni la sélectivité ni la précision nécessaire à une comparaison à une valeur limite d'exposition professionnelle.

Incendie - Explosion

[1, 6, 16 à 18]

L'acide formique pur est un liquide inflammable (point d'éclair en coupelle fermée entre 45 et 50 °C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air dans des concentrations situées entre 10 % et 45,5 % (cf. § "Classification et étiquetage"). Certaines solutions aqueuses d'acide formique peuvent également s'enflammer (cf. § "Propriétés physiques"). Par ailleurs, l'action corrosive de l'acide formique sur de nombreux métaux libère de l'hydrogène, ce qui peut constituer une source d'incendie et d'explosion.

En cas d'incendie impliquant l'acide formique, les agents d'extinction préconisés sont les poudres chimiques ou l'eau avec additif ou sous forme de mousse (adjonction d'un émulseur spécial compatible avec les produits polaires) voire le dioxyde de carbone. En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs.

En raison des fumées émises lors de la combustion de cette substance, les personnes chargées de la lutte contre l'incendie devront être qualifiées et entraînées et seront équipées d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants et de combinaisons de protection résistant à l'acide formique et à ses produits de décomposition thermique.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

[19, 20]

Après absorption par toutes les voies d'exposition, l'acide formique est soit incorporé dans les macromolécules cellulaires, soit oxydé en CO₂ et expiré, soit éliminé sous forme inchangée dans l'urine.

Chez l'animal

L'acide formique est absorbé par voies digestive, pulmonaire et cutanée. Des travaux anciens ont également mis en évidence un passage transvésical. Sa distribution est mal connue.

Il est le précurseur de nombreux acides aminés, de lipides et de glucides. Il est partiellement éliminé sous forme inchangée dans les urines. La proportion d'acide formique non métabolisé est variable selon les espèces (très faible chez le lapin et jusqu'à la moitié de la dose administrée chez le chien [19]) et d'autant plus importante que la quantité administrée est plus grande (chez le chien, 9 % pour une dose orale de 1 gramme et 65 % pour 5 grammes [20]). L'élimination urinaire de l'acide formique est lente ; en cas d'exposition répétée, le risque d'accumulation doit être pris en compte.

Il est également oxydé, principalement dans le foie, en dioxyde de carbone et en eau, soit par un mécanisme impliquant une peroxydation par une catalase, soit par une métabolisation dépendante de l'acide folique. Les demi-vies sanguines du formiate de sodium sont 12-23 minutes, 31-51 minutes et 55 minutes respectivement chez le rat, le singe et l'Homme. Le taux d'oxydation en CO₂, bien que dépendant de la dose, est de moitié moins important chez le singe que chez le rat ; ce dernier ayant un taux hépatique de tétrahydrofolate d'environ 60 % supérieur à celui du singe. Chez l'Homme, l'enzyme, qui catalyse l'oxydation du formiate en CO₂, a des propriétés identiques à celle du rat mais une activité plus faible, ce qui pourrait constituer un facteur supplémentaire d'accumulation et une toxicité augmentée de l'acide formique pour l'homme [20].

L'acide formique est un inhibiteur de l'enzyme cytochrome oxydase mitochondriale ; il bloque ainsi l'utilisation périphérique de l'oxygène et provoque, par métabolisme anaérobie, l'apparition d'une acidose. Il est le principal métabolite du méthanol et, pour la plupart des auteurs, il est responsable de la quasi-totalité des effets toxiques de cet alcool : acidose métabolique, encéphalopathie et atteinte des voies optiques.

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

L'intoxication systémique comprend des troubles neurologiques, cardiovasculaires, rénaux, oculaires, une acidose métabolique voire un effet méthémoglobinisant. C'est un caustique puissant, notamment responsable de troubles oculaires voire de cécité.

Voie	Espèce	DL50/CL50
Orale	Rat	1100-1830 mg/kg
	Souris	700-1 076 mg/kg
	Chien	4 000 mg/kg
Inhalatoire	Rat	15 000 mg/m ³ pendant 15 min
	Souris	6 200 mg/m ³ pendant 15 min

Tableau I : Toxicité de l'acide formique pour l'animal

Le tableau de l'intoxication systémique varie selon les espèces et associe :

- des troubles neurologiques : ataxie, somnolence, coma et convulsions ;
- des troubles cardiovasculaires : vasoconstriction initiale, puis vasodilatation et collapsus cardiovasculaire ;
- une atteinte rénale : diurèse augmentée ;
- une acidose métabolique entraînant dans un premier temps une compensation respiratoire qui se traduit par une hyperpnée, cette phase est suivie d'une dépression respiratoire d'origine centrale ;
- des troubles oculaires chez le lapin et le chien (accumulation de formiate dans les cellules gliales de la rétine) [21].

Des travaux anciens signalent également un effet méthémoglobinisant chez le chien (env. 50 mg/kg, voie orale) et le lapin (6 mg/kg, sous-cutané) ; cet effet dure environ 10 jours, puis disparaît lentement.

L'acide formique est un caustique puissant, responsable de lésions sévères des tissus avec lesquels il entre en contact. Chez le lapin, l'administration orale de 2 mL d'une solution à 5,7 % provoque une irritation intense des muqueuses digestives, puis des ulcérations gastriques. Chez le cobaye, l'acide formique, administré à raison de 0,3 à 42 ppm pendant 1 heure, est plus irritant pour les voies respiratoires que l'aldéhyde formique aux mêmes concentrations.

L'application sur la peau rasée de lapins est responsable d'une irritation légère à la dose de 610 mg et d'ulcérations sévères aux doses plus importantes.

Une instillation dans l'œil du lapin d'une solution à 10 % produit une opacification blanche, locale, immédiate de la cornée qui régresse légèrement après 5 jours. Une goutte d'acide pur déposée sur la cornée du lapin produit une opacité immédiate locale ainsi qu'une opacification du cristallin, une inflammation de l'iris et des lésions de la chambre antérieure de l'œil. Chez le singe, l'administration intraoculaire provoque le même type d'atrophie et de cécité que celui causé par une exposition au méthanol (œdème de la rétine et du nerf optique, puis atrophie de ce dernier) [19].

Toxicité subchronique, chronique

[20]

L'acide formique, en administration répétée, a peu d'effet chez l'animal ; le tractus respiratoire supérieur est sa cible lors d'une administration par inhalation.

Chez le rat, l'administration d'acide formique dans l'eau de boisson à des concentrations comprises entre 0,01 % et 0,25 % (soit environ 0,2 mL/kg/j) pendant 2 à 4 mois ne produit aucun effet cliniquement décelable ; à 0,5 % (0,36 mL/kg/j), une anorexie et un ralentissement de la croissance pondérale sont notés. Les mêmes effets sont observés chez des rats dont les aliments ou l'eau de boisson contiennent 0,5 ou 1 % d'acide formique pendant 6 semaines.

L'exposition de rats à 20 ppm d'acide formique, 6 heures par jour pendant 3 ou 8 jours, est responsable d'un dysfonctionnement de certains systèmes enzymatiques hépatiques, rénaux ou cérébraux (enzymes de métabolisation, voie du glutathion...).

L'exposition par inhalation de rats et de souris pendant 2 semaines (0-31-62,5-125-250-500 ppm, 6h/j, 5j/semaine) et 13 semaines (0-8-16-32-64-128 ppm, 6h/j, 5j/semaine) engendre des effets toxiques systémiques minimales :

- les modifications hématologiques et biochimiques sont légères et révèlent une hémococoncentration ;
- les lésions macro ou microscopiques sont limitées au tractus respiratoire supérieur et sont similaires aux effets induits par des produits chimiques irritants administrés par inhalation. Après 2 semaines, la toxicité est limitée aux passages du nez, au pharynx, au larynx et à la trachée (nécrose et inflammation aux deux plus fortes concentrations) ; la souris est plus sensible que le rat. Après 13 semaines, les effets sur le larynx, le pharynx ou la trachée ne sont plus visibles mais on note, au niveau de l'épithélium respiratoire et olfactif, une métaplasie squameuse (chez le rat) et une dégénérescence (pour les deux espèces) minimales. La NOAEL est de 64 ppm.

Le manque d'effet systémique pourrait être lié à la faculté des rongeurs à métaboliser rapidement l'acide formique en CO₂.

Effets génotoxiques

[20]

L'acide formique, en solution tamponnée, n'est pas mutagène in vitro ou in vivo .

In vitro, l'acide formique, en solution tamponnée, n'est pas mutagène pour *Salmonella typhimurium* TA100, TA1535, TA97 ou TA98 avec ou sans activateurs métaboliques. Il n'induit pas d'échanges entre chromatides sœurs dans les cellules V79 de hamster chinois. En solution non tamponnée, il augmente le taux d'aberrations chromosomiques dans les cellules ovariennes de hamster chinois ; les auteurs parlent de faux-positif.

In vivo, l'application quotidienne pendant 50 jours d'une solution à 8 % d'acide formique sur les oreilles de souris n'a pas induit d'anomalie *in situ*. Des résultats positifs ont été obtenus dans le test de létalité récessive liée au sexe chez la drosophile, uniquement avec des solutions non tamponnées.

Effets cancérigènes

[19]

Il n'y a pas de test d'effet cancérigène de l'acide formique rapporté dans la littérature (2011).

Un test d'effet promoteur après exposition cutanée (2 fois par semaine pendant 20 semaines) d'une solution d'acide formique à 8 % sur l'oreille de la souris prétraitée avec du diméthylbenzanthracène (1,5 %, une fois) a donné des résultats négatifs.

Effets sur la reproduction

L'acide formique n'a pas d'effet sur les organes de la reproduction. Il est toxique pour les embryons en culture in vitro .

Le sel de calcium, administré sur trois générations, n'est ni fœtotoxique ni tératogène.

Il n'y a pas d'effet de l'acide formique sur les paramètres de la reproduction (mobilité spermatique, poids des testicules ou de l'épididyme, durée du cycle œstral) évalués chez la souris et le rat des deux sexes exposés par inhalation (0-8-16-32-64-128 ppm, 6h/j, 5j/semaine, pendant 13 semaines) [20].

Au cours d'un essai ancien, l'administration sous forme de formiate de calcium (0,2 % dans l'eau de boisson) à des rats pendant 3 ans n'a provoqué aucun effet sur la croissance ou la fertilité des 5 générations obtenues [22].

L'injection de 20 mg d'acide formique dans des œufs de poule fertilisés n'est ni fœtotoxique ni tératogène.

Plusieurs essais *in vitro*, sur culture d'embryon de rat et de souris, ont montré une toxicité de l'acide formique (retard de croissance et de développement) et une augmentation des anomalies (neuropores antérieur et postérieur ouverts, anomalies de la queue, hypertrophie du péricarde et développement cardiaque retardé) [23].

Une exposition des rates à 1 % d'acide formique dans l'eau de boisson, pendant 7 mois, engendrerait une diminution de la survie des petits de 50 à 67 % [20].

Toxicité sur l'Homme

L'ingestion engendre des lésions caustiques du tube digestif et de possibles complications (sténose digestive, acidose,...). Lors d'inhalation, une atteinte pulmonaire avec œdème et syndrome de réactivité bronchique non spécifique est possible. Les projections provoquent des lésions caustiques cutanées, oculaires et respiratoires (pouvant conduire au décès). Il n'y a pas de donnée de cancérogénicité ou de reprotoxicité disponible chez l'Homme à la date de rédaction de cette fiche (2011).

Toxicité aiguë

[24 à 28]

L'acide formique pur ou en solution concentrée est fortement corrosif. L'ingestion est immédiatement suivie de douleurs buccales, rétrosternales puis abdominales et de vomissements. L'examen de la cavité buccale et la fibroscopie œsogastroduodénale révèlent une irritation intense et des ulcérations plus ou moins étendues du tractus digestif supérieur. Le bilan biologique révèle une acidose métabolique due à la nécrose tissulaire et à l'inhibition de la cytochrome oxydase par l'acide formique. À cette phase précoce, des troubles hémodynamiques, une hémolyse et une atteinte rénale sont parfois notés. Les complications risquant de survenir les jours suivants sont : une hémorragie digestive, une perforation œsophagienne ou gastrique, un choc (secondaire à une hémorragie digestive ou à une perforation), une acidose métabolique intense et/ou une coagulation intravasculaire disséminée (évoquant une nécrose étendue ou une perforation), une détresse respiratoire (révélant un œdème pharyngé, une destruction du carrefour aérodigestif, une pneumopathie d'inhalation ou une fistule œsotrachéale). L'évolution ultérieure est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives. Chez l'adulte, des intoxications sévères sont observées pour des prises supérieures ou égales à 30 grammes.

Les projections cutanées d'acide formique pur sont responsables de lésions caustiques locales sévères si une décontamination n'est pas rapidement réalisée. De même, les projections oculaires peuvent produire des opacités cornéennes définitives. Au cours d'un accident, 42 personnes victimes de projection d'acide formique ont été suivies ; 12 patients ont présenté des brûlures cutanées sévères, 10 ont eu une opacité cornéenne résiduelle et 2 un glaucome secondaire. Une personne est morte d'un œdème pulmonaire [29].

Un travailleur victime d'une projection d'acide formique chaud sur le visage a présenté une dyspnée ainsi que des troubles respiratoire et de la parole. Il est mort 6 heures après l'accident [7].

L'inhalation d'un aérosol d'acide formique peut être à l'origine d'un œdème pulmonaire et d'un syndrome de réactivité bronchique non spécifique [3, 30].

Toxicité chronique

[24, 25, 31]

Une étude ancienne signale une irritation oculaire et des douleurs épigastriques chez des travailleurs exposés. Des ouvriers de l'industrie textile, travaillant dans un atelier où la concentration d'acide formique était de 15 ppm, ne se plaignaient que de nausées. Chez les travailleurs agricoles finlandais exposés à l'acide formique (0-99 mg/m³), les troubles respiratoires sont fréquents (l'exposition simultanée au foin rend délicate l'interprétation de cette symptomatologie).

Liesivuori et coll retrouvent une augmentation de l'ammoniogenèse rénale et de l'excrétion urinaire de calcium chez des salariés agricoles effectuant de l'ensilage dans un local où l'acide formique était utilisé comme conservateur [32].

Effets cancérigènes

Aucune donnée n'est disponible chez l'Homme à la date de publication de cette fiche toxicologique (2011)

Effets sur la reproduction

[33]

Aucune donnée n'est disponible chez l'Homme à la date de publication de cette fiche toxicologique (2011)

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : avril 2024.

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.

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-57 du Code du travail.
- Circulaire DRT du ministère du travail n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

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.

Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-57 du Code du travail.
- Articles R. 557-1-1 à R. 557-5-5 et R. 557-7-1 à R. 557-7-9 du Code de l'environnement (produits et équipements à risques).

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Arrêté du 26 octobre 2007 relatif aux VLEP indicatives (JO du 28 octobre 2007).

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Européennes)

- Directive 2006/15/CE de la Commission du 7 février 2006 (JOCE du 9 février 2006).

Maladies à caractère professionnel

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

Travaux interdits

- Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : article D. 4153-17 du Code du travail. Des dérogations sont possibles sous conditions : articles R. 4153-38 à R. 4153-49 du Code du travail.

Entreprises extérieures

- Article R. 4512-7 du Code du travail et arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Classification et étiquetage

a) **substance** acide formique en concentration $\geq 90\%$

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE L 353 du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage de l'acide formique figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. La classification est :

- Corrosion cutanée, catégorie 1A ; H314

Si cette substance est mise sur le marché sous forme d'une solution aqueuse, le fournisseur doit indiquer sur l'étiquette la concentration de la solution en pourcentage (Note B).

Certains fournisseurs proposent de compléter la classification officielle par l'ajout (auto-classification) des dangers suivants :

- Liquides inflammables, catégorie 3 ; H226
- Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4 ; H302
- Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3 ; H331
- EUH071 (corrosif pour les voies respiratoires)

Pour plus d'informations, se reporter au site de l'ECHA (<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals> et <https://echa.europa.eu/fr/regulations/clp/classification>).

b) **mélanges** contenant de l'acide formique

- Règlement (CE) n° 1272/2008.

Des limites spécifiques de concentration ont été fixées pour l'acide formique quant à la corrosion/irritation cutanée/oculaire.

Interdiction / Limitations d'emploi

Produits biocides

Ils sont soumis à la réglementation biocides (règlement européen (UE) n° 528/2012 relatif aux produits biocides (RPB)). A terme, la totalité des produits biocides seront soumis à des autorisations de mise sur le marché.

L'acide formique est une substance active identifiée à l'annexe I et notifiée à l'annexe II du règlement (CE) n° 1451/2007 pour différents types de produits biocides.

À la date de publication de cette fiche (2024), l'acide formique :

- Est approuvé en vue de son utilisation dans les produits biocides relevant des types de produits biocides suivants :
 - TP2 (désinfectants et produits algicides non destinés à l'application directe sur des êtres humains ou des animaux), TP3 (hygiène vétérinaire), TP4 (surfaces en contact avec les denrées alimentaires et les aliments pour animaux) et TP5 (eau potable), à compter du 1er novembre 2024 et jusqu'au 31 octobre 2034 (règlement d'exécution (UE) 2023/2643 de la Commission du 27 novembre 2023) ;
 - Est en cours d'examen pour le type de produit biocide suivant :
 - TP6 (protection des produits pendant le stockage) : avis positif du comité des produits biocides en vue de l'approbation de l'acide formique pour le TP6 (juin 2022) ;
 - N'a pas été approuvé et ne peut plus être utilisé dans les types de produits biocides suivants :
 - TP11 (produits de protection des liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication) et TP12 (produits anti-biofilm) (décision d'exécution (UE) 2020/1036 de la Commission du 15 juillet 2020) ;
 - N'a pas été examiné et ne peut plus être utilisé dans les types de produits biocides suivants :
 - TP18 (insecticides, acaricides et produits utilisés pour lutter contre les autres arthropode) (décision 2007/565/CE de la Commission du 14 août 2007) ;
 - TP1 (hygiène humaine) et TP13 (produits de protection des fluides de travail ou de coupe) (décision 2008/809/CE de la Commission du 14 octobre 2008) ;
 - TP9 (produits de protection des fibres, du cuir, du caoutchouc et des matériaux polymérisés) (décision 2010/72/CE de la Commission du 8 février 2010).
- Pour plus d'informations sur les produits biocides, consulter le site de l'Anses (<https://www.helpdesk-biocides.fr/>) et le site de l'ECHA (<https://echa.europa.eu/fr/regulations/biocidal-products-regulation/understanding-bpr>).

Protection de la population

Se reporter aux règlements modifiés (CE) 1907/2006 (REACH) et (CE) 1272/2008 (CLP). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé de la santé.

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement : les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE.

Pour consulter des informations thématiques sur les installations classées, veuillez consulter le site (<https://aida.ineris.fr>) ou le ministère chargé de l'environnement et 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 autres à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur (<https://unece.org/fr/about-adr>). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

Au point de vue technique

Information et formation des travailleurs

- **Instruire le personnel** des risques présentés par la substance, des précautions à observer, des mesures d'hygiène à mettre en place ainsi que des mesures d'urgence à prendre en cas d'accident.
- **Former les opérateurs** à la manipulation des moyens d'extinction (extincteurs, robinets d'incendie armés...).
- **Former les opérateurs** au risque lié aux atmosphères explosives (risque ATEX) [16].
- Observer une **hygiène corporelle et vestimentaire** très stricte : lavage soigneux des mains (savon et eau) après manipulation et changement de vêtements de travail. Ces vêtements de travail sont fournis gratuitement, nettoyés et remplacés si besoin par l'entreprise. Ceux-ci sont rangés séparément des vêtements de ville. En aucun cas les salariés ne doivent quitter l'établissement avec leurs vêtements et leurs chaussures de travail.
- Ne pas **fumer, vapoter, boire** ou **manger** sur les lieux de travail.

Manipulation

- N'entreposer dans les ateliers que **des quantités réduites de substance** et ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- **Éviter tout contact** de produit avec **la peau** et **les yeux**. **Éviter l'inhalation** de vapeurs, aérosols ou brouillards. Effectuer en **système clos** toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, prévoir une **aspiration** des vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une **ventilation** des lieux de travail conformément à la réglementation en vigueur [34].
- **Réduire** le nombre de personnes exposées à l'acide formique et à ses solutions aqueuses.
- Éviter tout rejet atmosphérique d'acide formique.
- Faire évaluer **annuellement** l'exposition des salariés à l'acide formique présent dans l'air par un **organisme accrédité, sauf dans le cas où** l'évaluation des risques a conclu à un **risque faible** (§ Méthodes de détection et de détermination dans l'air).
- Les équipements et installations conducteurs d'électricité utilisant ou étant à proximité d'acide formique ou de ses solutions aqueuses doivent posséder des **liaisons équipotentielles** et être **mis à la terre**, afin d'évacuer toute accumulation de charges électrostatiques pouvant générer une source d'inflammation sous forme d'étincelles [35].
- Les opérations génératrices de sources d'inflammation (travaux par point chaud type soudage, découpage, meulage...) réalisées à proximité ou sur les équipements utilisant ou contenant de l'acide formique ou une de ses solutions aqueuses doivent faire l'objet d'un **permis de feu** [36].
- Au besoin, les espaces dans lesquels la substance est stockée et/ou manipulée doivent faire l'objet d'une **signalisation** [37].
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'acide formique sans prendre les précautions d'usage [38].
- Supprimer toute source d'exposition par contamination en procédant à un **nettoyage régulier** des locaux et postes de travail.

Équipements de Protection Individuelle (EPI)

Leur choix dépend des conditions de travail et de l'évaluation des risques professionnels.

Les EPI ne doivent pas être source d' **électricité statique** (chaussures antistatiques, vêtements de protection et de travail dissipateurs de charges) [39, 40]. Une attention particulière sera apportée lors du **retrait des équipements** afin d'éviter toute contamination involontaire. Ces équipements seront éliminés en tant que déchets dangereux [41 à 44].

- Appareils de protection respiratoire : si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type E ou B, selon le fournisseur, éventuellement associé à un filtre P en cas d'activité générant des aérosols ou des brouillards [45].
- Gants [46 à 48] :
 - Les matériaux préconisés pour **un contact prolongé** sont :
 - Acide formique en concentration > 95 % : les caoutchoucs butyle et néoprène, le polychlorure de vinyle, l'élastomère fluoré Viton[®]/caoutchouc butyle, le matériau multicouches AlphaTec[®] 02-100 ;
 - Acide formique en concentration entre 70 % et 95 % : les caoutchoucs butyle et néoprène, le polychlorure de vinyle, l'élastomère fluoré Viton[®]/caoutchouc butyle, les matériaux multicouches AlphaTec[®] 02-100 et Kemblock[®].
 - D'autres matériaux peuvent également être recommandés pour des **contacts intermittents** ou **en cas d'éclaboussure** :
 - Acide formique en concentration > 95 % : le caoutchouc nitrile, l'élastomère fluoré Viton[®], le matériau multicouches Silver Shield[®] - PE/EVAL/PE ;
 - Acide formique en concentration entre 70 % et 95 % : le caoutchouc nitrile, l'élastomère fluoré Viton[®].
 - Certains matériaux sont **à éviter** :
 - Acide formique en concentration > 70 % : le caoutchouc naturel.
- Vêtements de protection : quand leur utilisation est nécessaire (en complément du vêtement de travail), leur choix dépend de **l'état physique** de la substance. **Seul le fabricant** peut confirmer la protection effective d'un vêtement contre les dangers présentés par la substance. Dans le cas de vêtements réutilisables, il convient de **se conformer strictement à la notice du fabricant** [49].
- Lunettes de sécurité : la rubrique 8 « Contrôles de l'exposition / protection individuelle » de la FDS peut renseigner quant à la nature des protections oculaires pouvant être utilisées lors de la manipulation de la substance [50].

Stockage

- Stocker l'acide formique et ses solutions aqueuses dans des locaux **frais et sous ventilation mécanique permanente**. Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes et de toute autre source d'inflammation (étincelles, flammes nues, rayons solaires...).
- Le stockage de l'acide formique et de ses solutions aqueuses s'effectue habituellement dans des récipients en acier inoxydable ou en polyéthylène haute densité. Le verre est également utilisable pour les petites quantités. Les récipients en poly(chlorure de vinyle), fer, cuivre, zinc ou en leurs alliages sont à éviter. Dans tous les cas, il convient de s'assurer auprès du fournisseur de la substance ou du matériau de stockage de la **bonne compatibilité** entre le matériau envisagé et la substance stockée.
- **Fermer soigneusement** les récipients et les étiqueter conformément à la réglementation. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement.
- Le sol des locaux sera **imperméable** et formera **une cuvette de rétention** afin qu'en cas de déversement, la substance et ses solutions aqueuses ne puissent se répandre au dehors.
- Mettre le matériel **électrique** et **non-électrique**, y compris l' **éclairage** et la **ventilation**, en conformité avec la réglementation concernant les atmosphères explosives.
- Mettre à disposition dans ou à proximité immédiate du local/zone de stockage des moyens d'extinction adaptés à l'ensemble des produits stockés.
- **Séparer** l'acide formique et ses solutions aqueuses des produits combustibles, des bases et des oxydants forts. Si possible, le stocker **à l'écart** des autres produits chimiques dangereux.

Déchets

- Le stockage des déchets doit suivre les mêmes règles que le stockage des substances à leur arrivée (§ stockage).
- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par l'acide formique.
- Conserver les déchets et les produits souillés dans des récipients spécialement prévus à cet effet, **clos et étanches**. Les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation en vigueur.

En cas d'urgence

- En cas de déversement accidentel de liquide, récupérer la substance, avec des gants adaptés, en l'épongeant avec un **matériau absorbant** [51]. Laver à grande eau la surface ayant été souillée.
- Si le déversement est important, **aérer** la zone et **évacuer** le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs **entraînés et munis d'un équipement de protection approprié**. Supprimer toute source d'inflammation potentielle.
- Des appareils de protection respiratoire isolants autonomes sont à prévoir **à proximité et à l'extérieur** des locaux pour les interventions d'urgence.
- Prévoir l'installation de **fontaines oculaires** et de **douches de sécurité** [52].
- Si ces mesures ne peuvent pas être réalisées sans risque de sur-accident ou si elles ne sont pas suffisantes, contacter les équipes de secours interne ou externe au site.

Au point de vue médical

- **Lors des visites initiale et périodiques**
 - Rechercher particulièrement lors de l'interrogatoire et l'examen clinique des antécédents de pathologies cutanée, oculaire ou respiratoire chroniques ainsi que des signes d'irritation cutanée, oculaire, des voies aéro-digestives supérieures et broncho-pulmonaire ainsi que des érosions dentaires..
 - L'examen clinique initial peut être complété par une radiographie pulmonaire et des explorations fonctionnelles respiratoires qui serviront d'examen de référence.
 - La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires (épreuves fonctionnelles respiratoires...) seront déterminées par le médecin du travail en fonction des données de l'examen clinique et de l'appréciation de l'importance de l'exposition.
 - Déconseiller le port de lentilles de contact souples hydrophiles lors de travaux pouvant potentiellement exposer à des vapeurs ou aérosols d'acide formique.

Conduites à tenir en cas d'urgence

Lors de l'appel du Samu, préciser si possible le pH de la solution. Les risques sont particulièrement graves lorsque le pH est inférieur à 2.

- **En cas de contact cutané**, appeler immédiatement un SAMU. Retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes. Dans tous les cas consulter un médecin.
- **En cas de projection oculaire**, appeler immédiatement un SAMU. Rincer immédiatement et abondamment les yeux à l'eau courante pendant au moins 15 minutes, paupières bien écartées. En cas de port de lentilles de contact, les retirer avant le rinçage. Dans tous les cas consulter un ophtalmologiste, et le cas échéant signaler le port de lentilles.
- **En cas d'inhalation**, appeler immédiatement un SAMU, faire transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Transporter la victime en dehors de la zone polluée en prenant toutes les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, la maintenir au maximum au repos. Si nécessaire, retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et commencer une décontamination cutanée et oculaire (laver immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes). Prévenir du risque de survenue d'un œdème pulmonaire lésionnel dans les 48 heures suivant l'exposition et la nécessité de consulter en cas d'apparition de symptômes respiratoires..
- **En cas d'ingestion d'une solution concentrée dont le pH est inférieur à 2**, ou d'une grande quantité d'une solution dont le pH n'est pas connu, appeler immédiatement un SAMU, faire transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, faire rincer la bouche avec de l'eau, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements.
- **En cas d'ingestion de quelques gouttes d'une solution diluée (pH supérieur à 2)**, appeler rapidement un centre antipoison. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, faire rincer la bouche avec de l'eau, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements. En cas de symptômes, consulter un médecin.

Bibliographie

- 1 | Formic acid. In : Gestis Substance Database on hazardous substance. IFA (<https://gestis-database.dguv.de/>).
- 2 | Formic acid. In : Registration dossier, ECHA (<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>).
- 3 | Formic acid. In : PubChem. US NLM (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>).
- 4 | Acide formique. In : Répertoire Toxicologique. CNESST (<https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/Pages/repertoire-toxicologique.aspx>).
- 5 | Formic acid. Fiche IPCS. ICSC 0485, International Labour Organization (ILO), 1997 (<https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.home>).
- 6 | Amasil 75, Amasil 85 et Amasil 95. Fiches de données de sécurité. BASF, 2024 (<https://www.basf.com/fr/fr/products/chemicals.html>).
- 7 | Formic acid. Documentation of the TLVs® and BEIs® with worldwide occupational exposure values. Cincinnati : ACGIH, CD-ROM, 2023.
- 8 | Acide formique. In : Base de données « Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) – Substances chimiques ». INRS (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/vlep.html>).
- 9 | Acide formique M-287. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2016 (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).
- 10 | Acide formique M-293. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2016 (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).
- 11 | Acide formique M-299. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2016 (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).
- 12 | Acide formique M-326. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2016 (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).
- 13 | Formic acid. Method 2011. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition. NIOSH, 1994 (<https://www.cdc.th.gov/niosh/nmam/>).
- 14 | The MAK-Collection for Occupational Health and Safety Documentations and Methods. Carboxylic acids, short-chained (formic, acetic and propionic acid) [Air monitoring methods, 2013].
- 15 | IFA 6550 (02/2020) Kurzkettige Carbonsäuren : Ameisen-, Essig- und Propionsäure (https://www.ifa-arbeitsmappdigital.de/IFA-AM_6550).
- 16 | Mise en œuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives (ATEX) – Guide méthodologique. Brochure ED 945. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 17 | Evaluation du risque incendie dans l'entreprise. Guide méthodologique ED 970. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 18 | Les extincteurs d'incendie portatifs, mobiles et fixes. Brochure ED 6054. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 19 | Formic acid. Toxicological evaluation of some food additives including anticaking agents, antimicrobials, antioxidants, emulsifiers and thickening agents. WHO Food Additives Series N° 5. Geneva : World Health Organization ; 1974.
- 20 | Morrow T. NTP Technical Report on toxicity studies of formic acid (CAS 64-18-6) administered by inhalation to F344/N rats and B6C3F1 mice. Toxicity report n° 19. National Institutes of Health, 1992 (<https://ntp.niehs.nih.gov/publications/reports/tox/000s/tox019>).
- 21 | Cragg ST. Formic acid. In : Aliphatic Carboxylic Acids, Bingham E, Cohn B, Powell CH (Eds) - Patty's toxicology. 5th ed. Vol. 5. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 693-699.
- 22 | Calcium formate. In : PubChem. US NLM (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>).
- 23 | Andrews JE, Ebron-McCoy M, Kavlock RJ, Rogers JM. Developmental toxicity of formate and formic acid in whole embryo culture : a comparative study with mouse and rat embryos. *Teratology*. 1995 ; 51(4) : 243-51.
- 24 | Cragg ST. Aliphatic carboxylic acids, saturated : Formic acid in Bingham E, Cohn B, Powell CH (Eds) - Patty's toxicology. 5th ed. Vol. 5, New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 693-699, 1157 p.
- 25 | Von Oettingen WF. The aliphatic acids and their esters. Toxicity and potential dangers. The saturated monobasic aliphatic acids and their esters. *Arch Ind Health*. 1959 ; 20 : 517-531.
- 26 | Liesivuori J. Slow urinary elimination of formic acid in occupationally exposed farmers. *Ann. Occup. Hyg.* 1986 ; 30 : 329-333.
- 27 | Jefferys DB, Wiseman HM. A review of formic acid poisoning. *Human Toxicol.* 1983 ; 2 : 423.
- 28 | Sudarsky DR. Ocular injury due to formic acid. *Arch. Ophthalmol.* 1965 ; 74 : 805-806.
- 29 | Ram J, Sukhija J, Behera D, Gupta A. Ocular and systemic morbidity profile in mass formic acid injuries. *Ophthalmic Surg Lasers Imaging*. 2010 ; 41(1) : 123-7.

- 30 | Yelon JA, Simpson RL, Gudjonsson O. Formic acid inhalation injury : a case report. *JBurn Care Rehabil.* 1996 ; 17(3) : 241-2.
- 31 | Liesivuori J, Kettunen A. Farmers exposure to formic acid vapour in silage making. *Ann. Occup. Hyg.* 1983 ; 27 : 327-329.
- 32 | Liesivuori J, Laitinen J, Savolainen H. Kinetics and renal effects of formic acid in occupationally exposed farmers. *Arch. Toxicol.* 1992 ; 66 (7) : 522-4.
- 33 | Health Council of the Netherlands. Committee for Compounds toxic to reproduction. Formic acid ; Evaluation of the effects on reproduction, recommendation for classification. The Hague : Health Council of the Netherlands, 2006 ; publication n° 2006/02OSH.
- 34 | Principes généraux de ventilation. Guide pratique de ventilation ED 695. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 35 | Phénomènes électrostatiques. Brochure ED 6354. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 36 | Le permis de feu. Brochure ED 6030. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 37 | Signalisation de santé et de sécurité au travail - Réglementation. Brochure ED 6293. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 38 | Cuves et réservoirs. Interventions à l'extérieur ou à l'intérieur des équipements fixes utilisés pour contenir ou véhiculer des produits gazeux, liquides ou solides. Recommandation CNAM R 435. Assurance Maladie, 2008 (https://www.ameli.fr/val-de-marne/entreprise/tableau_recommandations).
- 39 | Vêtements de travail et équipements de protection individuelle - Propriétés antistatiques et critère d'acceptabilité en zone ATEX. Note documentaire ND 2358. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 40 | EPI et vêtements de travail : mieux comprendre leurs caractéristiques antistatiques pour prévenir les risques d'explosion. Notes techniques NT33. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 41 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°1 : Décontamination sous la douche. Dépliant ED 6165. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 42 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°3 : Sans décontamination de la tenue. Dépliant ED 6167. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 43 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants à usage unique. Dépliant ED 6168. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 44 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants réutilisables. Dépliant ED 6169. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 45 | Les appareils de protection respiratoire - Choix et utilisation. Brochure ED 6106. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 46 | Des gants contre le risque chimique. Fiche pratique de sécurité ED 112. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 47 | Forsberg K, Den Borre AV, Henry III N, Zeigler JP – Quick selection guide to chemical protective clothing. 7 th ed. Hoboken : John Wiley & Sons ; 293 p.
- 48 | Acide formique. In : ProtecPo Logiciel de pré-sélection de matériaux de protection de la peau. INRS-IRSST, 2011 (<https://protecpo.inrs.fr/ProtecPo/jsp/Accueil.jsp>).
- 49 | Quels vêtements de protection contre les risques chimiques. Fiche pratique de sécurité ED 127. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 50 | Les équipements de protection individuelle des yeux et du visage - Choix et utilisation. Brochure ED 798. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 51 | Les absorbants industriels. Aide-mémoire technique ED 6032. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 52 | Equipements de premiers secours en entreprise : douches de sécurité et lave-œil. Fiche pratique de sécurité ED 151. INRS (<https://www.inrs.fr>).

Historique des révisions

1 e édition	1982
2 e édition (mise à jour complète)	1992
3 e édition (mise à jour complète)	2011
4 e édition (mise à jour partielle)	Avril 2024
■ Usage	
■ Propriétés chimiques	
■ Valeurs limites d'exposition professionnelle	
■ Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle	
■ Incendie - Explosion	
■ Réglementation	
■ Recommandations techniques et médicales	
■ Bibliographie	