

PRODUCTION DE PHOSGÈNE ET AUTRES COMPOSÉS LORS DE LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU PERCHLOROÉTHYLÈNE DANS LES PRESSINGS

- Pressing
- Perchloroéthylène
- Produit de dégradation
- Photocatalyse
- Air
- Phosgène

► Fabien GÉRARDIN, Isabelle SUBRA, Juliette JANNOT, INRS, département Ingénierie des procédés

► Véronique BLACHÈRE, Véronique OURY, Marianne GUILLEMOT, INRS, département Métrologie des polluants

PRODUCTION OF PHOSGENE AND OTHER COMPOUNDS DURING PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PERCHLOROETHYLENE AT DRY CLEANERS

Perchloroethylene remains a toxic substance, despite the fact that it is the solvent most commonly used at dry cleaners due to its advantageous physical chemical properties and its neutrality with respect to most textiles. Its substitution has not yet fully convinced professionals in the dry cleaning sector and implementation of perchloroethylene vapour collection systems is currently still the preferred solution for controlling operator exposure in this sector. However, a new generation of photocatalytic purifiers has recently appeared on the market. This technology is based on the principle of oxidising compounds by a radical process. Whilst photocatalysis ensures effective degradation of the pollutant and can even lead to its mineralisation for some chemical families, it can also cause formation of toxic by-products. In the case of perchloroethylene, photocatalytic degradation leads to formation of extremely toxic compounds such as phosgene, trichloroacetyl chloride, carbon tetrachloride and hydrochloric acid. Identified during laboratory experiments, these substances were also measured in significant quantities at a commercial dry cleaner.

- Dry cleaner
- Perchloroethylene
- Degradation product
- Photocatalysis
- Air
- Phosgene

Si le perchloroéthylène est le solvant le plus communément employé dans les pressings industriels et commerciaux en raison de ses propriétés physico-chimiques intéressantes et de sa neutralité vis-à-vis de la plupart des textiles, il n'en demeure pas moins une substance toxique. Alors que sa substitution n'a pas encore totalement convaincu les professionnels du secteur, la mise en œuvre de systèmes de captage des vapeurs de perchloroéthylène est encore, à ce jour, le recours de choix pour la maîtrise de l'exposition des opérateurs du secteur.

Toutefois, une nouvelle génération d'épurateurs photocatalytiques a fait récemment son apparition sur le marché. Cette technologie repose sur le principe d'une oxydation des composés par un processus radicalaire. Si, pour certaines familles de substances chimiques, la photocatalyse permet une bonne dégradation du polluant pouvant même mener à sa minéralisation, elle peut être à l'origine de la formation de sous-produits toxiques. Dans le cas du perchloroéthylène, la dégradation photocatalytique conduit à la formation de composés extrêmement toxiques tels que le phosgène, le chlorure de trichloroacétyl, le tétrachlorométhane et l'acide chlorhydrique. Identifiées au cours d'expérimentations de laboratoire, ces substances ont également été mesurées en quantité préoccupante dans un pressing commercial.

INTRODUCTION

En France, le secteur du nettoyage à sec (pressings) représente environ 5 000 entreprises. 85 % de ces établissements sont des petites entreprises traditionnelles et artisanales employant 1 à 2 salariés. L'ensemble du secteur emploie environ 10 000 salariés [1]. Les pressings se situent généralement en milieu urbain ou dans des boutiques ouvertes sur des galeries commerciales. La quasi-totalité des pressings exploite des machines de nettoyage à sec fonctionnant avec du perchloro-

éthylène (tétrachloroéthylène, PERC). Considéré comme cancérigène probable chez l'homme (catégorie 2A) par le CIRC (Centre international de recherche sur le cancer), le perchloroéthylène est classé dans la famille des composés organiques volatils [2]. La consommation globale de perchloroéthylène en 2004, en France, était de 10 000 tonnes [2]. Excellent solvant, ininflammable, le perchloroéthylène est également apprécié par les professionnels pour sa neutralité vis-à-vis des différents textiles. La capacité de traitement des machines est habituellement de 7 à 50 kg [1].

L'exposition professionnelle des salariés des pressings industriels ou commerciaux au perchloroéthylène a fait l'objet d'une étude récente de Poirot et al. [3]. Cette étude a permis d'établir un premier constat sur les profils d'exposition des personnels des pressings équipés de machines à circuit fermé. Les salariés sont soumis à des pics d'exposition plus ou moins intenses, jusqu'à 1 000 ppm (plusieurs g.m^{-3}) lors de l'ouverture du hublot de chargement du linge. Ces travaux démontrent notamment, dans les pressings industriels, que l'exposition répétée aux pics de pollution dans un environnement de surcroît pollué peut conduire à un dépassement de la Valeur limite moyenne d'exposition professionnelle sur 8h (VLEP-8h). Dans les pressings commerciaux, même si l'exposition individuelle est bien inférieure, les opérateurs sont également exposés à des pics de pollution.

Si la tendance actuelle est au développement de machines plus respectueuses des considérations sanitaires et environnementales, la substitution du PERC n'a pas encore totalement convaincu les exploitants des pressings. Les systèmes de captage des vapeurs de PERC demeurent, à ce jour, le moyen technologique le plus répandu. Ces dispositifs sont associés à des éléments filtrants, généralement des adsorbants à base de charbon actif, qui permettent la rétention du solvant avant le rejet de l'effluent.

Une nouvelle génération d'épurateurs d'air a récemment fait son apparition pour l'assainissement des ambiances de travail. Leur principe de fonctionnement repose sur la dégradation photocatalytique du perchloroéthylène et des éventuels solvants présents dans l'atmosphère. Placé à proximité des postes de travail (face avant de la machine de nettoyage à sec, des postes de repassage, etc.), le système fonctionne en aspirant et en refoulant l'air dans la même pièce.

Ce type d'appareil est composé d'un corps cylindrique métallique dans lequel est placé un média photocatalytique éclairé par une série de tubes fluorescents émettant dans le domaine des UV-A. Le média photocatalytique est composé, entre autres, de particules de dioxyde de titane (TiO_2) et d'un liant à base de silice (cf. Figure 1). Un ventilateur permet de faire circuler l'air dans l'appareil avec un débit variable selon les

FIGURE 1

Exemple d'épurateur d'air par photocatalyse

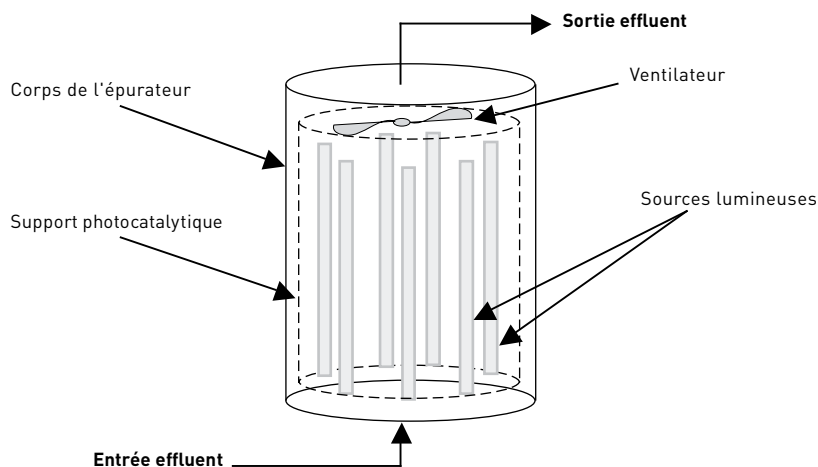
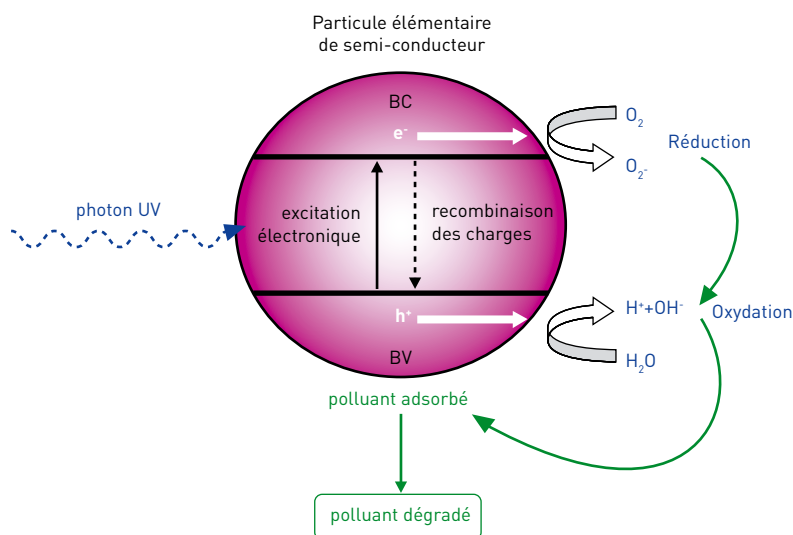


FIGURE 2

Principe photocatalytique pour une particule de dioxyde de titane



modèles et les fabricants et peut atteindre plusieurs centaines de $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$. Le temps de séjour dans ces appareils est habituellement inférieur à la seconde et l'air s'écoule tangentiellement au support photocatalytique (flux léchant).

Rappelons que le principe de la photocatalyse est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur, le dioxyde de titane (TiO_2), sous sa forme cristalline anatase, la plus réactive, par un rayonnement généralement ultraviolet (longueur d'onde inférieure à 388 nm) [4]. Ceci entraîne des modifications électroniques au sein de la structure du semi-conducteur caractérisées par le déplacement d'un électron initialement localisé dans la bande de valence,

vers la bande de conduction, donnant naissance à une lacune électronique ou trou positif (cf. Figure 2). Il y a alors création d'une paire électron-trou (e^-/h^+). L'électron de la bande de conduction et le trou de la bande de valence sont ainsi à l'origine respectivement des réactions de réduction et d'oxydation (principalement par les radicaux OH^\bullet) des espèces initialement adsorbées à la surface du catalyseur. Cette technologie est particulièrement attrayante car, en cas de réaction complète, les espèces ultimes sont le dioxyde de carbone, l'eau, l'azote et des produits de minéralisation. Par ailleurs, la photocatalyse présente l'intérêt d'opérer à température ambiante et à pression normale.

FIGURE 3

Mécanismes de dégradation du perchloroéthylène par photocatalyse (Yamazaki et al. [6])

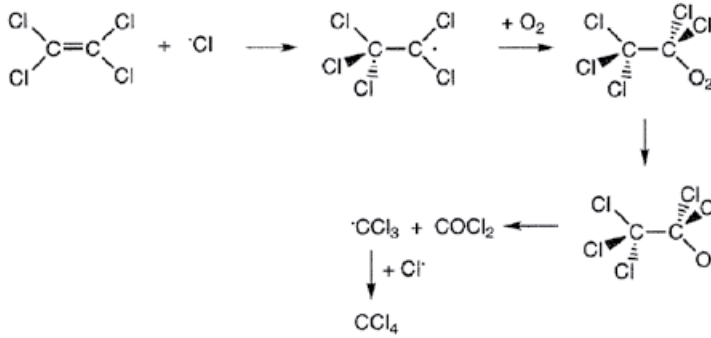


Schéma 1

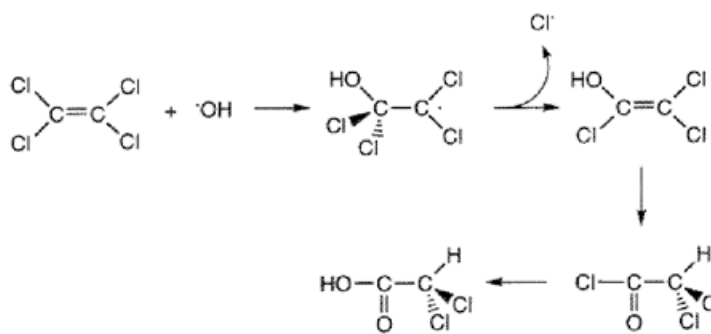


Schéma 2

Présentée comme universelle par nombre d'industriels, cette technologie permet d'oxyder un large panel de composés organiques, voire minéraux. Toutefois, la plupart des appareils commerciaux sont sous dimensionnés et mènent à une oxydation incomplète des polluants. Très souvent, des composés intermédiaires sont identifiés en sortie des dispositifs. Par ailleurs, certains travaux recensés dans la littérature démontrent que la photocatalyse n'est pas forcément adaptée au traitement des composés chlorés et conduit à la formation de sous-produits, voire d'espèces ultimes particulièrement toxiques [5].

Les travaux menés par Yamazaki et al. [6] et Hegedus et al. [7] indiquent que cette voie de dégradation conduit principalement à la formation de sous-produits finaux tels que le phosgène (COCl_2), le trichlorométhane (CHCl_3 , chloroforme), le tétrachlorométhane (CCl_4 , tétrachlorure de carbone), l'acide dichloroacétique et le dioxyde de carbone (CO_2). En revanche, le chlorure de trichloroacétyle (Cl_3CCOCl) est décrit comme un intermédiaire réactionnel par Hegedus et al. [7] alors que Fukami et al. [8] le présentent comme le principal sous-produit. Les travaux de Fukami et al. [8] rapportent également la présence d'acide chlorhydrique (HCl) en forte quantité.

Rappelons que le phosgène est une substance puissamment irritante pour les muqueuses oculaires et respiratoires. Il provoque une forte irritation cutanée. L'exposition des travailleurs par inhalation, même à de faibles concentrations, peut provoquer des effets pulmonaires sévères [9].

Les intoxications évoluent généralement en trois phases :

- la première correspond à une irritation oculaire et/ou rhinolaryngée accompagnée de toux, parfois de vomissements et de douleurs épigastriques. Il peut y avoir une anesthésie de la perception olfactive ;

- ces phénomènes, qui doivent attirer l'attention, sont suivis d'une rémission de durée variable pouvant atteindre 24 à 36 heures ;

- enfin, un œdème pulmonaire peut survenir. Les radiographies des poumons montrent une atteinte alvéolaire ou interstitielle.

Ces effets régressent le plus souvent en 1 ou 2 semaines. Cependant, certaines de ces intoxications sont mortelles, d'autres peuvent laisser des séquelles invalidantes. Il s'agit d'une hyperactivité des voies aériennes, de dilatation des bronches ou de bronchiolite oblitérante.

Yamazaki et al. [6] ont mis en évidence l'influence des paramètres opératoires tels que la masse de TiO_2 , l'intensité lumineuse, le taux d'oxygène, l'humidité relative et la température sur le processus réactionnel. Deux mécanismes de dégradation du perchloroéthylène sont proposés par les auteurs (cf. Figure 3).

L'ensemble des travaux recensés dans la littérature a été réalisé avec des concentrations en perchloroéthylène significativement supérieures à la VLEP-8h et des média photocatalytiques préparés en laboratoire dont la nature et la forme diffèrent sensiblement de ceux rencontrés dans les appareils disponibles sur le marché. Pour une large majorité des épurateurs commercialisés, le catalyseur employé est du TiO_2 (100 % anatase) déposé généralement sur un support composé de fibres cellulosiques et d'un liant silicique. Enfin, aucune investigation de terrain n'a été publiée sur l'identification d'éventuels sous-produits induits par le fonctionnement d'un épurateur dans les conditions opératoires habituellement observées dans les pressings.

Ainsi, à partir d'un état de l'art sur le sujet qui décrit principalement des travaux de laboratoire, l'INRS propose dans ce document d'élargir le champ de connaissance à la thématique du risque chimique induit par l'emploi d'appareils photocatalytiques destinés au traitement du perchloroéthylène dans les pressings.

La première partie de l'étude a donc consisté à identifier les sous-produits de dégradation du perchloroéthylène dans un réacteur de laboratoire ouvert avec un média photocatalytique commercial comparable à celui présent dans la plupart des épurateurs commerciaux. La concentration en perchloroéthylène gazeux retenue pour ces essais est une valeur plus conforme à celle rencontrée dans les pressings et correspond peu ou prou à la VLEP-8h.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à la caractérisation et à l'évaluation, à postes fixes, des concentrations des sous-produits issus de la dégradation photocatalytique du perchloroéthylène dans un pressing commercial.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU PERCHLOROÉTHYLÈNE EN LABORATOIRE

Description du banc d'essai

La dégradation photocatalytique du perchloroéthylène est réalisée avec un banc d'essai composé d'un dispositif de génération de polluant sous forme gazeuse ou vapeur, d'un système d'ajustement de l'humidité relative, d'une chambre de mélange et d'un réacteur photocatalytique (cf. Figure 4).

La génération de perchloroéthylène (99,8 %, Merck) sous forme vapeur est réalisée par barbotage. Le débit d'air sec traversant le barboteur est ajusté de manière à obtenir la concentration souhaitée dans le mélange final. L'humidité relative de l'air à l'entrée du réacteur est ajustée au voisinage de 50 % par le mélange d'air sec et d'air saturé en humidité.

Le réacteur de type piston est composé d'un cylindre en pyrex illuminé radialement par 6 tubes fluorescents (TL-D 18W BLB SLV – Philips) (cf. Figure 5). Les tubes émettent principalement dans le domaine des UV-A avec un flux photonique de $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ E} \cdot \text{s}^{-1}$ (ou mol de photons $\cdot \text{s}^{-1}$). Le réacteur est muni de six piquages destinés au suivi de l'évolution longitudinale des concentrations des différentes espèces. Le temps de séjour est ajusté par le débit d'alimentation du réacteur. Les dimensions du réacteur sont indiquées Tableau I.

Le média photocatalytique mis en œuvre dans les expérimentations en laboratoire est un média non tissé (Ahlstrom 1048 – PC Millenium, $20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \text{ TiO}_2$, $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de surface spécifique, > 99 % anatase). Le mode de fonctionnement du réacteur est en flux léchant (écoulement tangentiel). Cette configuration correspond à la mise en place du média photocatalytique selon deux plans axiaux du réacteur et placés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre (cf. Figure 5). La surface totale de média photocatalytique est de $0,22 \text{ m}^2$ et la masse totale de catalyseur de 4,4 g.

FIGURE 4

Banc de dégradation photocatalytique

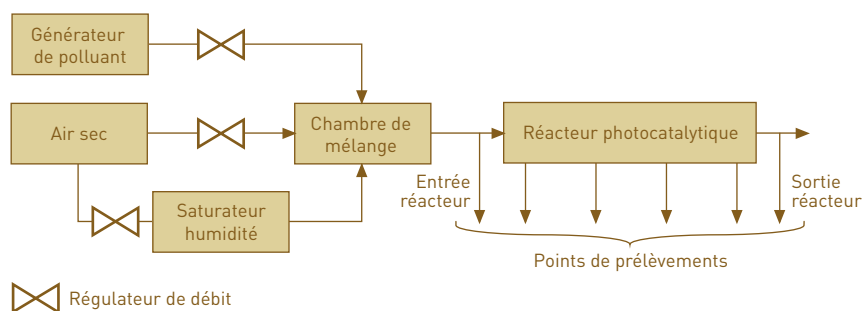


FIGURE 5

Média positionné en flux léchant - Support du média photocatalytique (a) Vues de face (b) et de côté (c)

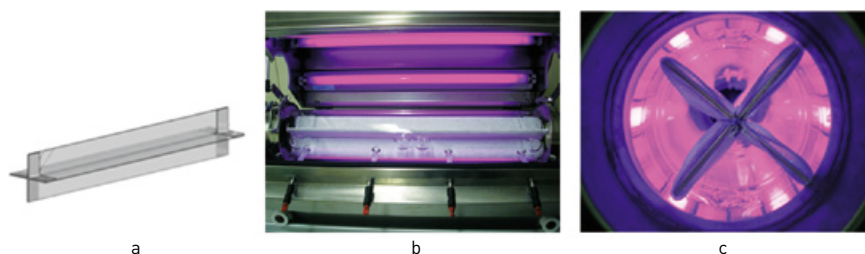


TABLEAU I

Dimensions du réacteur

Diamètre intérieur (D)	0,1 m
Longueur (L)	0,58 m
Volume (V)	$4,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
Distance entre les piquages (l)	0,15 m

Conditions opératoires des essais :

- débit entrant : $Q_e = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- concentration à l'entrée du réacteur en perchloroéthylène : $\approx 330 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ soit 50 ppmv ;
- flux de perchloroéthylène : $5,54 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} (\text{TiO}_2)$;
- temps de séjour moyen $\tau = 34 \text{ s}$;
- température dans le réacteur : $T \approx 50^\circ \text{C}$;
- humidité relative : $HR \approx 50 \%$.

Prélèvements et analyses

L'ensemble des prélèvements a été effectué en régime permanent, c'est-à-dire après environ 60 minutes de fonctionnement du réacteur. Les prélèvements ont été réalisés à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Composés organiques

L'identification des espèces organiques issues de la dégradation photocatalytique du perchloroéthylène a été réalisée en chromatographie gazeuse (CG) couplée à la spectrométrie de masse (SM) et corroborée en spectrométrie infrarouge (IR – TF) avec transformée de Fourier.

Conditions analytiques CG/SM :

- appareil : Shimadzu CG 2010 / masse : QP 2010 ;
- injecteur : split 1/5 à 180°C ;
- colonne : VF - 624 ms, 60m, $\varnothing 0,32 \text{ mm}$, film $1,8 \mu\text{m}$;
- température : 40°C 4 min, puis programmation de 40 à 150°C à $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, isotherme 4 min ;
- température de la source : 180°C ;
- température de l'interface : 180°C ;

- acquisition de 2 à 30 min en scan (m/z de 20 à 350) ;

- identification des spectres à l'aide de la bibliothèque de spectres du NIST.

Conditions analytiques IR - TF :

- spectromètre: Nicolet 6700 IR-TF ;
- cellule à gaz de 10 cm de trajet optique équipée de fenêtres NaCl ($4000-650\text{ cm}^{-1}$) ;

- détecteur: DTGS ;
- séparatrice : KBr ;
- résolution : 1 cm^{-1} ;
- nombre de balayages d'échantillon : 8 ;

- identification des composés à l'aide de bibliothèques de spectres en phase gaz.

Acides minéraux [10]

Les composés minéraux présents sous forme d'aérosol ont été collectés sur un préfiltre (membrane PVC ou PTFE) et leur forme gazeuse a été retenue sur un filtre en fibres de quartz imprégné de carbonate de sodium. Les filtres ont été ensuite désorbés dans un solvant approprié, généralement de l'eau ultra pure. Le désorbât a été analysé par chromatographie ionique avec suppressor (détecteur conductimétrique).

Les prélèvements ont été réalisés pendant 30 min avec un débit de prélèvement de $2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (pompe MSA – EscortElf).

Conditions analytiques par chromatographie avec suppression :

- appareil : Dionex DX 600 - Détecteur conductimétrique ;

- colonne : Dionex pour anions AS12A + précolonne AG12A ;

- membrane de suppression ASRS – Ultra 4 mm ;

- boucle de $25\ \mu\text{L}$;

- éluant : NaHCO_3 2,7 mM + Na_2CO_3 0,3 mM, débit $1,5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;

- régénérant : H_2SO_4 25 mN (12,5 mM) ;

- sensibilité : $30\ \mu\text{S}$;

- étalons dans l'éluant.

TRAITEMENT PHOTOCATALYTIQUE DU PERCHLOROÉTHYLÈNE DANS UN PRESSING COMMERCIAL

Contexte

La campagne de mesures a été conduite dans un pressing commercial qui pratique, entre autres, le nettoyage

à sec et emploie environ une dizaine de personnes. Le pressing est notamment équipé d'une machine fonctionnant au perchloroéthylène, de marque Böwe, modèle P300 dont la capacité de chargement est de 15 kg. Le chargement du linge est réalisé par le hublot qui est localisé dans la partie commerciale de l'établissement alors que la machine est située dans la partie arrière de l'atelier. Un dispositif d'aspiration est placé au-dessus du hublot pour le captage des vapeurs résiduelles de perchloroéthylène.

Deux personnes évoluent au cours de la journée dans l'espace commercial. Polyvalentes, ces salariées effectuent tous les travaux inhérents à cette activité. Il s'agit principalement du travail sur les machines à perchloroéthylène, du repassage des vêtements et de la réception des clients. La durée des postes de travail correspond sensiblement à la période d'ouverture de l'établissement (9h – 12h/14h – 19h).

En 2009, l'établissement s'est équipé d'un dispositif d'assainissement de l'air (épurateur) pour la partie commerciale du pressing. Le principe du dispositif repose sur la dégradation photocatalytique du perchloroéthylène et des éventuels solvants présents dans l'atmosphère. Placé à proximité de la face avant de la machine de nettoyage à sec et des postes de repassage, le système fonctionne en circuit fermé c'est-à-dire en aspirant et en refoulant l'air dans la pièce.

L'appareil commercial est constitué d'un cylindre métallique de 35 cm de diamètre et de 75 cm de hauteur dans lequel est placé un média photocatalytique et éclairé par une série de tubes fluorescents émettant dans le domaine des UV-A. Le média photocatalytique à base de fibres de cellulose non tissées est composé, entre autres de particules de dioxyde de titane (TiO_2 , forme anatase) et d'un liant silicique. Un ventilateur permet de faire circuler l'air dans l'appareil en flux léchant avec un débit, selon le constructeur, de $500\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Un lit de billes de tamis moléculaire (probablement des aluminosilicates) de quelques centimètres d'épaisseur a été mis en place directement en sortie de l'appareil. Ce lit est accessible sans protection et semble être une adaptation post conception du procédé (rétrofit).

L'objectif de l'intervention sur site était d'identifier et de quantifier, à partir des essais menés en laboratoire, les principaux composés issus de la dégradation photocatalytique du perchloroéthylène. Les mesures ont été réalisées non seulement à l'entrée et à la sortie de l'épurateur mais également à proximité des deux postes de travail situés dans la partie commerciale de l'établissement. Cependant, cette étude ne s'inscrit pas dans une démarche d'évaluation de l'exposition individuelle et correspond davantage à la mise en évidence d'un risque chimique induit par l'application d'un tel procédé. Les VLEP et VLCT ont néanmoins été prises comme valeurs de référence.

Prélèvements et analyses

Les prélèvements atmosphériques ont été réalisés à postes fixes en quatre points :

- à l'entrée et à la sortie de l'épurateur (points 1 et 2 de la *Figure 6*) ;

- à proximité de la machine de nettoyage à sec (point 3 de la *Figure 6*). Cette localisation correspond au poste de chargement du linge dans la machine ;

- au poste de repassage n°1 (point 4 de la *Figure 6*).

Compte tenu de l'exiguïté du local, les différents points de prélèvement ne sont pas significativement éloignés les uns des autres.

La campagne de mesures s'est déroulée durant une journée de 9h à 12h et de 14h à 18h. Au cours de cette intervention, seuls les principaux sous-produits de dégradation identifiés dans la littérature et en laboratoire ont fait l'objet de mesures. Ces composés (hydrocarbures aliphatiques halogénés) sont le perchloroéthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le phosphène et certains acides minéraux (chlorhydrique, fluorhydrique et nitrique). L'ensemble des prélèvements a été effectué pour chaque point de mesures.

Mesure de la concentration en hydrocarbures aliphatiques halogénés [11]

Les hydrocarbures aliphatiques halogénés ont été prélevés sur tubes de charbon actif (SKC 226-01) sur la totalité de la journée (9h - 18h) avec un débit de $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (pompe Gillian – LFS 113).

L'analyse a été effectuée, après désorption du charbon actif dans 1 ml

de disulfure de carbone (CS₂), par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Conditions analytiques CG / SM :

- appareil : Shimadzu CG 2010 / masse : QP 2010 ;
- injecteur split à 260°C, le facteur de division est adapté en fonction de chaque tube ;
- colonne : VF - 624 ms, 30 m x 0,25 mm x 1,4 µm ;
- température : 4 min à 40°C, puis programmation jusqu'à 145°C à 5°C.min⁻¹ ;
- température de la source : 250°C ;
- température de l'interface : 250°C ;
- acquisition de 0 à 3,5 min et de 4,6 min à 25 min en scan (m/z de 20 à 550) ;
- temps de sortie du CS₂ entre 3,5 min et 4,6 min.

Rappelons, cependant, que cette technique de prélèvement n'a pas été validée pour le chlorure de trichloroacétyl. Il est probable, compte tenu de la nature de ce dernier, que le prélèvement sur charbon actif ne soit pas adapté. Classé comme puissant toxique (T+), le chlorure de trichloroacétyl devra faire, à l'avenir, l'objet de la plus grande attention et des travaux complémentaires permettant son prélèvement et son analyse en situation de terrain devront être menés.

Mesure de la concentration en phosgène [12]

Le phosgène a été prélevé sur une résine XAD₂ imprégnée de dibutylamine (20%) qui réagit avec le phosgène pour former la tétrabutylurée. Celle-ci est ensuite analysée par chromatographie en phase gazeuse après désorption dans 5 mL de n-heptane couplée à un détecteur thermoionique (TSD). Les analyses ont été également réalisées en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les prélèvements ont été réalisés pour les périodes 9h - 12h et 14h - 18h avec un débit de 1 L.min⁻¹ (pompe MSA - EscortElf).

Les deux fonctions Cl du phosgène sont dérivées en N[(CH₂)₃-CH₃]₂. La première dérivation est rapide, mais la cinétique de réaction pour la deuxième fonction est très lente (au moins 4 jours).

FIGURE 6

Localisation des points de prélèvements atmosphériques

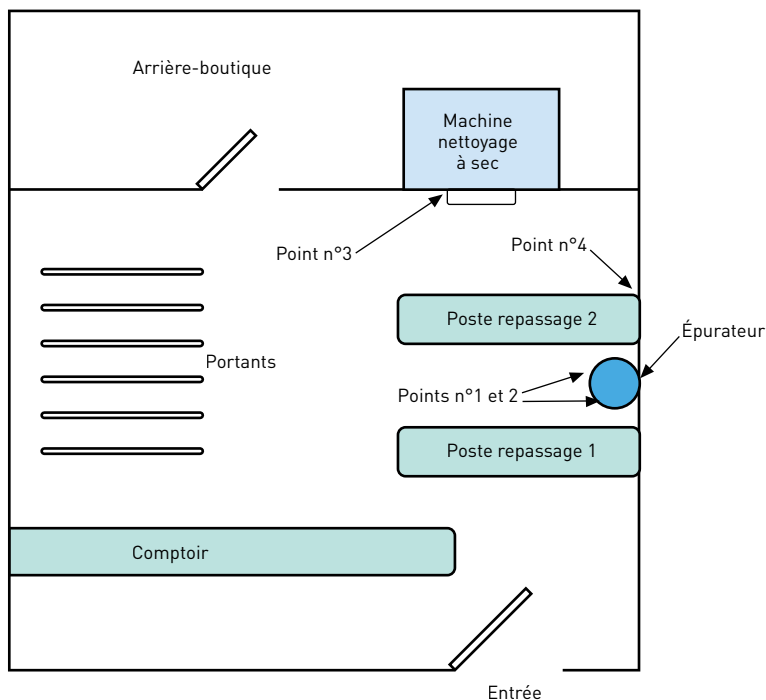
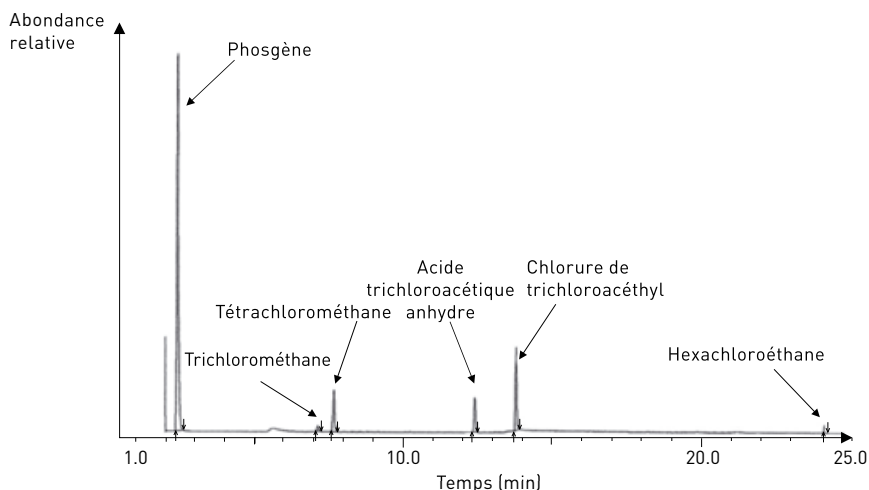


FIGURE 7

Chromatogramme correspondant à l'analyse de l'effluent en sortie de réacteur (CG/SM)



Conditions analytiques CG/TSD :

- appareil : Shimadzu GC 17A ;
- injecteur : splitless, à 300°C ;
- colonne : PTE 5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm ;
- température : 1 min à 75°C, puis programmation jusqu'à 160°C à 30°C.min⁻¹, puis jusqu'à 220°C, 10°C.min⁻¹ ;
- détecteur : TSD, 300°C, range 0.

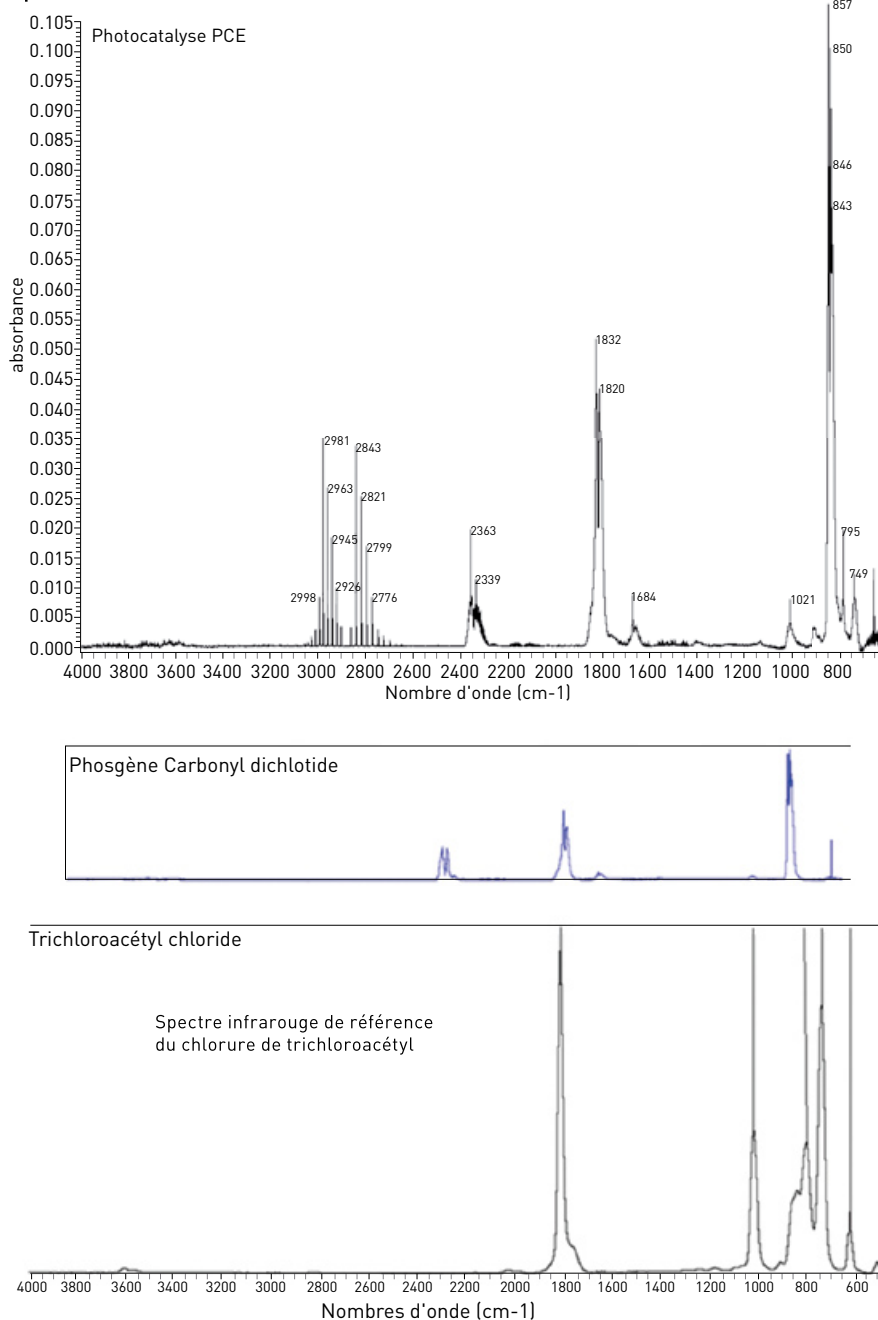
Conditions analytiques CG/SM :

- appareil : Shimadzu CG 2010 / masse : QP 2010 ;

- injecteur : split 1/50 à 260°C ;
- colonne : VF-624 ms, 30 m x 0,25 mm x 1,4 µm ;
- température : programmation de 100°C à 240°C à 10°C.min⁻¹, isotherme 20 min ;
- température de la source : 250°C ;
- température de l'interface : 250°C ;
- acquisition de 5 min à 34 min en scan (m/z de 20 à 550) ;
- tube blanc désorbé par 5 ml de nC₇ : pas de tétrabutylurée.

FIGURE 8

Spectre IR de l'effluent en sortie de réacteur



Cette technique de prélèvement et d'analyse ne permet pas de distinguer le phosgène du diphosgène [13]. En effet, le diphosgène réagit avec la dibutylamine pour former également la tétrabutylurée. La présence de diphosgène n'a toutefois pas été démontrée aussi bien dans la littérature [4 - 8] que dans l'expérimentation de laboratoire décrite dans cet article.

Mesure de la concentration en acides minéraux

La concentration en acides minéraux a été réalisée selon la méthode décrite

ci-dessus [10]. Les prélèvements ont été réalisés pour les périodes 9h - 12h et 14h - 18h avec un débit de prélèvement de 2 L.min⁻¹ (pompe MSA - EscortElf).

RÉSULTATS ET COMMENTAIRES

IDENTIFICATION DES SOUS-PRODUITS DE DÉGRADATION EN LABORATOIRE

Composés organiques

Les prélèvements effectués à l'entrée du réacteur de laboratoire indiquent la présence majoritaire de perchloroéthylène. La concentration en perchloroéthylène générée était de l'ordre de 300 mg.m⁻³ et le rendement de dégradation supérieur à 99 %.

En revanche, en sortie de réacteur, les principaux sous-produits de dégradation identifiés par CG/SM, classés selon l'intensité du signal du détecteur, sont le phosgène, le chlorure de trichloroacétyl, le tétrachlorométhane, le trichlorométhane et l'hexachloroéthane (cf. Figure 7). Toutefois, un doute subsiste quant à la nature exacte de l'un des sous produits. Ainsi, selon la bibliothèque des spectres de masse du NIST [14], il s'agirait de l'acide trichloroacétique anhydre.

L'analyse de l'effluent en sortie de réacteur par IR - TF confirme la présence de phosgène et de chlorure de trichloroacétyl (cf. Figure 8). Cependant, compte tenu de la limite de sensibilité de l'appareil, les autres sous-produits organiques n'ont pas été identifiés par cette technique.

Même si la dégradation photocatalytique du perchloroéthylène n'a pas été réalisée dans les mêmes conditions opératoires (irradiation lumineuse, temps de séjour dans le réacteur, concentration en PERC, etc.) que les travaux conduits par d'autres auteurs, cette étude qualitative confirme les observations recensées dans la littérature [4 - 8]. Cancérogènes pour certains d'entre eux (trichlorométhane et tétrachlorométhane), puisants agents irritants et suffocants pour d'autres (phosgène et chlorure de trichloroacétyl), les sous-produits organiques formés par la photocatalyse du perchloroéthylène sont, pour la plupart, hautement toxiques.

Acides minéraux

L'analyse des composés minéraux démontre la présence majoritaire d'acide chlorhydrique. Toxique et très corrosif,

l'acide chlorhydrique a été identifié avec d'autres acides minéraux présents toutefois en faibles proportions. La présence d'acide chlorhydrique est confirmée par l'analyse réalisée en IR – TF (bandes fines entre 3000-2750 cm⁻¹) (cf. ci-dessus).

QUANTIFICATION DES SOUS-PRODUITS DE DÉGRADATION DANS LE PRESSING

Les substances qui ont été quantifiées à l'entrée et à la sortie de l'épurateur sont présentées *Tableaux II* et *III*. Le choix de ces substances a été établi à partir des essais de laboratoires. Les substances recherchées sur site sont le perchloroéthylène, le trichlorométhane, le tétrachlorométhane et le phosgène. En l'absence de technique de prélèvement éprouvée, le chlorure de trichloroacétyl n'a pas été mesuré au cours de l'intervention

Les prélèvements ont été effectués au cours d'une journée de production durant laquelle la quantité de linge traité au perchloroéthylène était, selon les opératrices, relativement réduite. L'ensemble de ces prélèvements indique une concentration en perchloroéthylène significativement inférieure à la VME.

La présence de chloroforme n'a pas été mise en évidence au cours de ces essais et le tétrachlorométhane n'a été identifié qu'à de faibles teneurs en sortie de l'épurateur. En revanche, les prélèvements réalisés sur les résines imprégnées de dibutylamine révèlent la présence de phosgène dans des quantités plus ou moins importantes selon les points de mesure. Supérieures à la VLCT en sortie d'épurateur au cours de la matinée, ces teneurs demeurent, le reste de la journée et pour tous les points de prélèvements, du même ordre de grandeur que la VLEP 8h. Ces mesures sont en accord avec les troubles irritatifs ressentis par les intervenants et le personnel de l'établissement.

L'acide chlorhydrique identifié en quantité importante lors des essais de dégradation en laboratoire a été mesuré durant l'évaluation in situ qu'en faible proportion même si la concentration en sortie de réacteur demeure sensiblement plus élevée que celle mesurée à l'entrée. Les concentrations des autres acides minéraux sont du même ordre de grandeur que celle de l'acide chlorhydrique et ne constituent pas de risque préoccupant pour les salariés.

TABLEAU II

Concentrations atmosphériques en perchloroéthylène, trichlorométhane, tétrachlorométhane et en phosgène (mg.m⁻³)

Hydrocarbures aliphatiques halogénés et phosgène

		Perchloroéthylène (335 / -)*	Trichlorométhane (10 / 250)*	Tétrachlorométhane (12 / 60)*	Phosgène (0,08 / 0,4)*
Pt 1	9h-12h	12,1	< LD	< LD	0,108
Pt 2		13,9	< LD	0,1	> 0,650
Pt 3		23,9	< LD	< LD	0,036
Pt 4		22,1	< LD	0,1	0,031
Pt 1	14h-18h	11,5	< LD	< LD	0,039
Pt 2		11,3	< LD	< LD	0,165
Pt 3		18,4	< LD	< LD	0,011
Pt 4		19,6	< LD	< LD	0,010

LD : Limite de détection ; Valeurs en rouge > VLEP-8h (VLEP-8h / Valeur limite court terme VLCT)*

TABLEAU III

Concentrations atmosphériques en acide fluorhydrique, acide chlorhydrique et en acide nitrique (mg.m⁻³)

Acides minéraux

		Acide chlorhydrique (- / 7,6)*	Acide fluorhydrique (1,5 / 2,5)*	Acide nitrique (5 / 2,6)*
Pt 1	9h-12h	0,0004	0,0806	0,0042
Pt 2		0,0014	0,2526	0,0044
Pt 3		0,0027	0,0286	0,0043
Pt 4		0,0017	0,0219	0,0042
Pt 1	14h-18h	0,001	0,0387	0,0033
Pt 2		0,0013	0,1054	0,0035
Pt 3		0,0011	0,0131	0,0035
Pt 4		0,0013	0,0092	0,0034

(VLEP 8h/VLCT)*

CONCLUSIONS

Les essais de dégradation photocatalytique du perchloroéthylène réalisés en laboratoire avec une concentration en PERC voisine de la VLEP 8h et un média photocatalytique proche de celui rencontré dans l'épurateur en place dans le pressing visité démontrent la formation de composés organiques toxiques. L'identification de ces substances corrobore les observations décrites dans la littérature sur le sujet. La présence majoritaire de phosgène, de chlorure de trichloroacétyl et de tétrachlorométhane constitue une source d'inquiétude remarquable en termes sanitaires. Ces composés ont fait l'objet de la plus grande attention au cours de la campagne de mesures conduite dans un pressing équipé d'un épurateur photocatalytique destiné au traitement du perchloroéthylène.

Ainsi, les résultats des prélèvements à postes fixes menés dans le pressing indiquent des teneurs en perchloroéthylène significativement inférieures à la VLEP 8h. Voisine de 20 mg.m⁻³ à proximité des postes de chargement du linge et de repassage, la concentration en perchloroéthylène est de l'ordre de 10 mg.m⁻³ dans l'environnement proche de l'épurateur photocatalytique. Les teneurs moyennes mesurées en entrée et en sortie de l'appareil ne mettent pas en évidence d'abattement sensible en perchloroéthylène.

Les sous-produits de dégradation tels que le tétrachlorométhane, le trichlorométhane ou encore l'acide chlorhydrique sont présents en faible quantité dans l'ambiance de travail. Toutefois, la concentration en HCl en sortie du dispositif d'assainissement est environ dix fois supérieure à celle mesurée aux autres points mais demeure significativement inférieure à la VLEP 8h.

En revanche, les prélèvements en phosgène révèlent des teneurs préoccupantes notamment à proximité de l'épurateur. La valeur la plus élevée ($> 0,65 \text{ mg.m}^{-3}$) a été identifiée en sortie de l'appareil. Cette valeur est nettement supérieure à la VLEP 8h et dépasse même la VLCT. En ambiance, la teneur en phosgène est du même ordre que la VLEP 8h. Il est important de mentionner que ces teneurs ont été mesurées avec un filtre neuf (tamis moléculaire) en sortie de l'épurateur. Si le remplacement du tamis moléculaire a, selon les opératrices, amélioré la situation, le fonctionnement en mode dégradé de l'appareil, c'est-à-dire avec un tamis moléculaire saturé, a probablement été à l'origine des troubles irritatifs décrits par le personnel au cours des mois précédents l'intervention. A plusieurs reprises, le fonctionnement de l'épurateur a dû être ainsi stoppé.

Par ailleurs, des travaux récents [3] ont démontré que l'exposition du personnel des pressings au perchloroéthylène pouvait atteindre de manière ponctuelle des valeurs élevées (plusieurs centaines de mg.m^{-3}). Dans ces conditions, il est nécessaire de s'interroger sur les conséquences en termes de production de phosgène dans l'ambiance de travail des établissements équipés d'épurateur photocatalytique.

Ainsi, à la lumière des résultats de cette campagne de mesures et des éléments disponibles dans la littérature, il s'avère que la mise en œuvre de la photocatalyse pour la dégradation du perchloroéthylène est fortement déconseillée même en équipant l'épurateur d'un filtre (tamis moléculaire ou charbon actif) dont il est difficile de prévoir le degré de saturation.

Reçu le : 21/07/2010

Accepté le : 26/07/2010

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *L'activité du nettoyage à sec*. INRS, Aide mémoire technique, 2008, ED 6025.
- [2] TRIOLET J., - *Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004*. INRS, Hygiène et Sécurité du Travail, 2005, ND 2230 - 199 - 05.
- [3] POIROT P., LECLER M.T., GALLAND B., HUBERT-PELLE G., NICOT T., GROSJEAN J., - *Profils d'exposition au perchloroéthylène dans le secteur du nettoyage à sec*. INRS, Hygiène et Sécurité du Travail, 2007, ND2280 - 203 - 07. PP 43 - 58.
- [4] ALBERICI R.M., JARDIM W.F. - *Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide*. Applied Catalysis B : Environmental, 1997, 14, pp 55-68.
- [5] YAMAZAKI-NISHIDA S., FU X., ANDERSON M.A., HORI K. - *Chlorinated byproducts from the photoassisted catalytic oxidation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in the gas phase using porous TiO₂ pellets*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1996, 97, 3, pp 175-179.
- [6] YAMAZAKI, S., TSUKAMOTO, H., ARAKI, K., TANIMURA, T., TEJEDOR-TEJEDOR, I., ANDERSON, M.A. - *Photocatalytic degradation of gaseous tetrachloroethylene on porous TiO₂ pellets*. Applied Catalysis B : Environmental, 2001, 33, pp 109-117.
- [7] HEGEDÜS M., DOMBI A., *Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of chlorinated ethenes over titanium dioxide: perchloroethene* - Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 53, pp 141-151.
- [8] FUKAMI N., YOSIDA M., LEE B. D., TAKU K., HOSOMI M. - *Photocatalytic degradation of gaseous perchloroethylene: products and pathway*. Chemosphere, 2000, 42, 4, pp 345-350.
- [9] Fiche toxicologique FT 72 - INRS, 2008.
- [10] <http://www.inrs.fr/metropol> : fiche 009.
- [11] <http://www.inrs.fr/metropol> : fiche 029.
- [12] <http://www.inrs.fr/metropol> : fiche 075.
- [13] SCHOENE K., BRUCKERT H. J., STEINHANSES J. - *Derivatization of acylating gases and vapours on the sorbent tube and gas chromatographic analysis of the products by atomic emission and mass spectrometric detection*. Fresenius' journal of analytical chemistry, 1993, 345, 11, pp 688-694.
- [14] <http://www.nist.gov>