

Dichlorodifluorométhane

Fiche toxicologique n°135 - Edition 2005

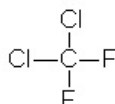
Généralités

Le dichlorodifluorométhane (R 12) appartient à la famille des chlorofluorocarbures (CFC), substances visées par le protocole de Montréal et par le règlement (CE) n° 2037/2000 du Parlement européen et du Conseil du 29 juin 2000 relatifs à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone.

La fabrication, la mise sur le marché, l'importation, l'exportation et l'utilisation du R 12 sont interdits, sauf dérogations temporaires strictement réglementées.

Les utilisations citées ci-dessous sont interdites depuis plusieurs années y compris, depuis le 1^{er} janvier 2001, pour la maintenance et l'entretien des équipements de réfrigération ou de conditionnement d'air.

Formule :



Substance(s)

Formule Chimique	Détails	
CCl ₂ F ₂	Nom	Dichlorodifluorométhane
	Numéro CAS	75-71-8
	Numéro CE	200-893-9
	Synonymes	F12 ; FC12 ; R12

Etiquette

DICHLORODIFLUOROMÉTHANE
-
<ul style="list-style-type: none"> ■ Cette substance doit être étiquetée conformément au règlement (CE) n° 1272/2008 dit "règlement CLP".
Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.
200-893-9

Caractéristiques

Utilisations

[1 à 4]

Principales utilisations du dichlorodifluorométhane avant l'interdiction d'emploi.

- Réfrigérant pour les installations frigorifiques (industrielles, commerciales et domestiques).
- Réfrigérant pour les systèmes de conditionnement d'air.
- Propulseur pour aérosol en droguerie, cosmétologie et thérapeutique (souvent en association avec le trichlorofluorométhane).
- Agent gonflant pour les mousses de polymères.

Propriétés physiques

[1 à 6]

Le dichlorodifluorométhane est, dans les conditions normales, un gaz incolore, d'odeur faiblement éthérée, plus lourd que l'air.

Il est très peu soluble dans l'eau (0,028 % en poids à 25 °C), mais se dissout dans de nombreux solvants organiques : hydrocarbures, solvants chlorés, alcools, cétones, esters...

Nom Substance	Détails

Dichlorodifluorométhane	Formule	CCl ₂ F ₂
	N° CAS	75-71-8
	Etat Physique	Gazeux
	Masse molaire	120,92 g/mol
	Point de fusion	- 158 °C
	Point d'ébullition	- 29,8 °C
	Densité	1,311
	Densité gaz / vapeur	4,2
	Pression de vapeur	151 kPa à -20 °C 567 kPa à 20 °C 960 kPa à 40 °C
	Point critique	112 °C à 4110 kPa
	Coefficient de partage n-octanol / eau (log Pow)	2,2

Propriétés chimiques

[1 à 7]

Comme la plupart des fluoroalcanes, le dichlorodifluorométhane est doué d'une grande inertie chimique et d'une grande stabilité. À température ordinaire, il ne s'hydrolyse que très lentement au contact de l'eau ; certains catalyseurs peuvent accélérer légèrement cette hydrolyse (métaux, oxydes métalliques...).

Dans les conditions normales, le produit n'est pas corrosif pour les métaux usuels : acier, fonte, cuivre, laiton, étain, plomb, aluminium ; à haute température, surtout en présence d'eau, la formation de produits acides par hydrolyse ou décomposition catalytique peut entraîner une attaque des surfaces métalliques.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux - sodium, potassium, baryum - sous leur forme métallique libre peuvent réagir vivement avec le produit ; il en est de même pour l'aluminium fondu ou à l'état divisé. Comme pour la plupart des hydrocarbures halogènes, il faut également tenir compte du risque de réactions dangereuses avec le magnésium et le zinc.

En tube de quartz, le dichlorodifluorométhane est stable jusqu'à 500 °C. La décomposition thermique du gaz, par exemple au contact d'une flamme ou de surfaces métalliques portées au rouge donne naissance à des produits irritants ou toxiques (notamment du chlore, du chlorure et du fluorure d'hydrogène et de petites quantités de dichlorure et difluorure de carbonyle).

Réipients de stockage

Le stockage du dichlorodifluorométhane s'effectue généralement dans des récipients en acier parfois revêtus intérieurement d'un vernis. Les autres métaux et alliages courants (cuivre, laiton, aluminium) conviennent également en absence d'humidité. Les alliages de magnésium et l'aluminium contenant plus de 2 % de magnésium, le zinc et le fer galvanisé sont à éviter.

Le comportement des matières plastiques est variable ; il est prudent de procéder à des essais de résistance préalablement à leur utilisation.

L'emploi de caoutchouc naturel dans les garnitures de récipients est à déconseiller.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP)

Des VLEP dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le dichlorodifluorométhane.

Substance	Pays	VLEP 8h (ppm)	VLEP 8h (mg/m ³)
Dichlorodifluorométhane	France (VLEP indicative - 1987)	1000	4950
Dichlorodifluorométhane	Allemagne (Valeur MAK)	1000	5000

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

[8 à 11]

- Prélèvement par pompage de l'atmosphère sur tube de charbon actif (compte tenu de la capacité de piègeage réduite du charbon actif pour cette substance, on pourra utiliser deux tubes en série ou un tube de capacité plus importante ; le débit d'échantillonnage devra être réduit). Désorption par solvant (dichlorométhane ou disulfure de carbone). Dosage par chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme.

Incendie - Explosion

[1 à 4]

Dans les conditions normales d'utilisation, le dichlorodifluorométhane peut être considéré comme ininflammable et inexposable.

En cas d'incendie où le produit peut se trouver présent, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants en raison de la toxicité des gaz émis lors de sa décomposition thermique. Les récipients exposés au feu seront refroidis à l'eau.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

[5, 6, 10, 12, 14]

Bien absorbé par voie respiratoire, le dichlorodifluorométhane est très peu métabolisé et rapidement éliminé dans l'air expiré.

Chez l'animal

Le dichlorodifluorométhane qui pénètre dans l'organisme par voie respiratoire n'y est retenu que faiblement, essentiellement au niveau du tissu pulmonaire et du sang (on peut détecter également des traces de produit dans le liquide céphalo-rachidien, la bile et l'urine). En fin d'exposition, le produit est éliminé très rapidement, la presque totalité se retrouvant sous forme inchangée dans l'air expiré ; pratiquement aucune métabolisation n'intervient dans l'organisme.

Chez l'homme, par rapport au trichlorofluorométhane, la rétention du dichlorodifluorométhane est plus faible (10 % contre 23 % dans les mêmes conditions d'exposition), la concentration sanguine atteinte est plus basse et l'élimination en fin d'exposition encore plus rapide (après inhalation de 1 % du produit, concentration sanguine nulle en 2 à 5 minutes dans le cas du dichlorodifluorométhane, en 20 à 30 minutes dans le cas du trichlorofluorométhane).

Toxicité expérimentale

[5, 6, 9 à 15]

Toxicité aiguë

Il faut des concentrations généralement élevées pour induire des effets neurologiques (agitation puis coma) et cardio-vasculaires (arythmie). Il n'est pas irritant pour la peau et faiblement pour l'œil.

Le dichlorodifluorométhane a une toxicité aiguë faible.

Les études réalisées, essentiellement par inhalation, chez de nombreuses espèces animales (souris, rats, cobayes, lapins, chiens et singes), ont montré que son action s'exerce essentiellement sur les systèmes nerveux central et cardio-vasculaire et qu'il faut atteindre des concentrations très élevées pour que se manifestent ces effets. Le dichlorodifluorométhane est sensiblement moins nocif que le trichlorofluorométhane, le rapport des concentrations équivalentes variant de 4 à 10 selon les auteurs et les effets considérés.

Pour une exposition de 30 minutes, la CL₅₀ est voisine de 80 % chez la souris, le rat, le cobaye et le lapin ; pour une exposition de 3 heures, elle est de l'ordre de 60 % chez la souris.

Les animaux exposés à de fortes concentrations de dichlorodifluorométhane manifestent des signes d'agitation, présentent des tremblements, une respiration saccadée et ralentie, puis sombrent dans un état comateux avec disparition progressive des réflexes. Les symptômes régressent rapidement lorsque les animaux sont retirés de l'atmosphère toxique. Chez le rat, pour une exposition de 30 minutes, les tremblements apparaissent pour des concentrations de 30 à 40 %, la perte des réflexes (posturaux d'abord, cornéens ensuite) de 50 à 70 %, la narcose profonde vers 80 %.

Les effets cardio-vasculaires du dichlorodifluorométhane se traduisent par un abaissement de la contractilité du myocarde, une hypotension artérielle, mais surtout une sensibilisation du cœur aux effets de l'asphyxie (bradycardie sinusale, bloc auriculo-ventriculaire, dépression de l'onde T) et à l'action arythmogène de l'adrénaline (tachycardie et fibrillation ventriculaire). Chez un chien exposé 5 minutes à une atmosphère contenant 5 % de produit, une injection de 5 à 8 µg/kg d'adrénaline déclenche une arythmie cardiaque. Le seuil d'action est plus élevé pour une décharge d'adrénaline endogène (exercice intense ou stress sévère) ; il est compris entre 20 et 50 % en l'absence de stimulation particulière. La sensibilisation est fugace puisque, 10 minutes après la fin de l'exposition, l'injection d'adrénaline est sans effet.

Au niveau du tractus pulmonaire, on observe chez le chien, en dehors de la réduction des mouvements respiratoires liée à l'atteinte du système nerveux, une broncho-constriction à la concentration de 10 % ; à cet égard, le produit est inactif chez le rat.

Localement, le dichlorodifluorométhane est bien supporté par la peau saine (rat et lapin) ; il est également bien toléré par la muqueuse de la trachée-artère du chien (pas d'altération de l'activité ciliaire de l'épithélium après 10 minutes de contact avec un aérosol contenant 80 % de produit). Sur l'œil du lapin, le produit pur provoque une lésion épithéliale de la cornée dont la cicatrisation est lente (6 semaines) ; dilué 2 fois dans l'huile minérale, il ne produit qu'une irritation discrète, réversible en 24 heures.

Toxicité subchronique, chronique

L'exposition répétée est généralement bien tolérée et ne provoque que des troubles neurologiques régressifs et des lésions histologiques du foie.

L'exposition 3,5 heures/jour, 5 jours/semaine, pendant 4 semaines, à une concentration atmosphérique de 10 % de dichlorodifluorométhane ne fait apparaître aucune atteinte particulière clinique, biologique ou histologique chez le rat, le cobaye, le chat ou le chien. À la concentration de 20 %, et avec des expositions de 8 heures/jour, 5 jours/semaine pendant 10 à 12 semaines, on observe chez le cobaye, le chien et le singe les manifestations cliniques caractéristiques de l'atteinte neurologique (tremblements généralisés, allure ataxique, avec toutefois une accoutumance à partir de la 2^e semaine) et quelques signes inconstants d'irritation broncho-pulmonaire. En revanche, il n'y a ni atteinte de l'état général (évolution pondérale normale) ni lésions fonctionnellement ou histologiquement décelables au niveau du cœur, du cerveau, du foie et des reins.

L'exposition en continu à 800 ppm (0,08 %) pendant 90 jours est également bien supportée par le rat, le lapin, le chien et le singe ; chez le cobaye, on observe quelques lésions microscopiques du foie (infiltration graisseuse, foyers de nécrose).

L'administration à des chiens de dichlorodifluorométhane dans leur nourriture, à la concentration de 3000 ppm (soit une dose journalière voisine de 150 mg/kg), pendant 2 ans, ne fait apparaître aucun signe de toxicité.

Effets génotoxiques

Il n'est pas mutagène in vitro ni in vivo

Un résultat négatif a été obtenu dans un test d'Ames de mutagenèse bactérienne.

Une étude de 2 ans, réalisée chez le rat par voie orale (administration de 3000 ppm de dichlorodifluorométhane dans la nourriture), n'a mis en évidence aucune activité mutagène (test de la dominance létale) ou cancérogène.

Effets cancérogènes

Il n'est pas cancérogène chez le rat.

Effets sur la reproduction

Les études de fertilité ou de développement sont négatives.

L'administration de 3000 ppm de dichlorodifluorométhane dans la nourriture est sans influence sur la reproduction du rat étudiée sur 3 générations.

L'exposition de rates à une concentration atmosphérique de 20 % d'un mélange 90:10 de dichlorodifluorométhane et de trichlorofluorométhane, 2 heures/jour du 4^e au 16^e jour de la gestation, n'induit aucune anomalie chez leurs nouveau-nés. Il en est de même pour les lapines exposées, dans les mêmes conditions, du 5^e au 20^e jour de la gestation.

Toxicité sur l'Homme

Lors d'expositions accidentelles, des effets neurologiques et cardiaques sont rapportés. On ne note pas d'effet lié à des expositions répétées. On ne dispose pas de donnée sur d'éventuels effets cancérogènes ou sur la fonction de reproduction.

[5, 6, 10, 12, 14, 15]

Toxicité aiguë

Chez des volontaires exposés 2,5 heures à une concentration atmosphérique de 1 % de dichlorodifluorométhane, on a pu observer une diminution légère des performances dans un test de psychomotricité. Une exposition de 15 à 60 secondes à une concentration de 2,7 % provoque une augmentation de la résistance pulmonaire et des modifications de l'électrocardiogramme.

Des signes d'atteinte neurologique (étourdissements, pertes de conscience) et une irritation oculaire apparaissent pour une concentration voisine de 20 % qui paraît être la limite de tolérance du produit chez l'homme. Les symptômes observés à cette concentration disparaissent rapidement en présence d'air frais.

Quelques cas de décès ont été signalés après des expositions aiguës à de très fortes concentrations du produit seul ou en mélange.

On a d'autre part évoqué la responsabilité des fluoroalcanes utilisés comme pulseurs d'aérosols dans un certain nombre d'accidents mortels survenus chez de jeunes toxicomanes ou chez des malades asthmatiques qui abusaient de pulvérisations d'aérosols bronchodilatateurs. Il semblerait qu'aient pu intervenir dans ces accidents une arythmie sévère provoquée par les fluoroalcanes, de l'hypercapnie et une décharge de catécholamines due à l'effort ou à l'émotion.

La projection du gaz liquéfié peut provoquer sur la peau des gelures limitées, sur l'œil une irritation conjonctivale et un larmoiement.

Toxicité chronique

Des études sur volontaires ont montré qu'une exposition à 0,1 %, 8 heures/jour, 5 jours/semaine, avec au total 17 jours d'exposition, était parfaitement bien tolérée (aucune modification de la fonction respiratoire ni de l'électrocardiogramme et aucun effet subjectif).

Le contact prolongé ou répété avec le liquide peut occasionner des dermatoses.

Effets cancérogènes

Aucune donnée n'est disponible chez l'Homme à la date d'édition de cette fiche toxicologique.

Effets sur la reproduction

Aucune donnée n'est disponible chez l'Homme à la date d'édition de cette fiche toxicologique.

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 2005

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.

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Circulaire du 13 mai 1987 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).

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.

Surveillance médicale renforcée

- Article R. 4624-18 du Code du travail (modifié par les décrets n° 2012-135 du 30 janvier 2012 et n° 2014-798 du 11 juillet 2014).

Classification et étiquetage

a) **substance** dichlorodifluorométhane

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. Le dichlorodifluorométhane n'est pas inscrit à l'annexe VI du règlement CLP et ne possède pas d'étiquetage officiel harmonisé au niveau de l'Union européenne.

b) **mélanges** contenant du dichlorodifluorométhane

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

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

Le dichlorodifluorométhane n'est pas considéré comme un produit très dangereux. Toutefois, en raison de sa volatilité et de la toxicité des produits libérés par sa décomposition thermique, certaines mesures de prévention s'imposent lors de son stockage et de son utilisation.

Au point de vue technique

Stockage

- Stocker le dichlorodifluorométhane dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri de l'humidité et loin de toute source de chaleur.
- Conserver le produit dans des récipients éprouvés périodiquement qui seront fermés et étiquetés soigneusement. S'assurer que chaque robinet est bien muni de son capot protecteur.
- Pour éviter un échauffement en cas d'incendie, prévoir soit un dispositif de refroidissement par ruissellement d'eau, soit un système de manutention rapide des récipients.
- À l'intérieur du dépôt, proscrire le remplissage ou la vidange des récipients ainsi que leur réparation.
- Prévoir des appareils de protection respiratoire isolants autonomes pour les interventions d'urgence.

Manipulation

- Instruire le personnel appelé à manipuler du dichlorodifluorométhane des risques présentés par le produit et des mesures de sécurité à respecter.
- Prévoir une aspiration des vapeurs aux postes de travail et une ventilation convenable des locaux en tenant compte de la densité du gaz et des mouvements relatifs de l'atmosphère.
- Mettre à la disposition du personnel des lunettes de protection et des gants.
- Disposer tout appareil susceptible de produire une flamme ou de porter à haute température une surface métallique (brûleurs, arcs électriques, fours...) de manière qu'il ne puisse, en aucun cas, entrer en contact avec les vapeurs. Interdire également de fumer.
- Pour la manutention et l'utilisation de récipients contenant du dichlorodifluorométhane, se conformer aux indications données par le fabricant, en particulier :
 - ne pas les soumettre à une manipulation brutale ou à des chocs,
 - ne pas les chauffer directement par une flamme nue, mais au moyen d'un bain-marie,
 - retourner rapidement les emballages vides à l'usine d'origine.
- Avant d'utiliser un appareil faisant intervenir le produit, s'assurer que les raccords sont étanches et les conduites en état de fonctionnement ; les fuites de produit pourront être localisées au moyen d'eau contenant un tensio-actif ou, mieux, d'appareils détecteurs de fuite.
- Ne pas pénétrer dans un réservoir, une cuve ou tout autre endroit susceptible de contenir du dichlorodifluorométhane sans prendre les précautions d'usage [16].
- En cas de fuite importante, évacuer le personnel et ventiler la zone polluée.
- Éviter les rejets atmosphériques.

Au point de vue médical

- À l'embauchage, il est souhaitable de s'assurer de l'absence d'affection cardiaque ou respiratoire chronique, surtout si l'exposition peut accidentellement être importante.
- En cas de projection oculaire, laver immédiatement à grande eau. S'il persiste une douleur ou une hyperhémie conjonctivale, consulter un ophtalmologiste.
- En cas d'inhalation massive, retirer la victime de la zone polluée, prévenir un médecin et débiter une réanimation symptomatique, si cela s'avère nécessaire. Une surveillance neurologique et cardio-vasculaire peut être utile dans les heures qui suivent l'accident. En cas de collapsus, on s'abstiendra d'utiliser des médicaments adrénérgiques.

Bibliographie

- 1 | Forane 12 - Fiche de données de sécurité. ARKEMA, Paris-La Défense, 2002.
- 2 | IUCLID dataset - Dichlorodifluoromethane CAS n° 75-71-8. European Commission, 2000 (<http://ecb.jrc.it>).
- 3 | L'Air Liquide - Encyclopédie des gaz. Amsterdam, Elsevier, 1976, pp. 191-196.
- 4 | Matheson gas data book, 6^e éd. Secaucus (New Jersey), Matheson gas products, 1980, pp. 231-238.
- 5 | Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 5^e éd. Cincinnati, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1986, pp. 181-182.
- 6 | Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch - arbeitsmedizinische Begründungen von MAK - Werten, 9^e éd. Weinheim, Verlag Chemie, 1983, 4 p.
- 7 | NIOSH - Manual of analytical methods. Method 1018, 15 août 1994 (<http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/1018.pdf>).
- 8 | Métrologie des polluants. Fiche 019. Mise à jour 23/09/04 (<http://www.inrs.fr>).
- 9 | Registry of toxic effects of chemical substances, supplément 1983-84 à l'édition 1981-82, vol. 2. Cincinnati, DHHS (NIOSH), 1985, p. 1168.
- 10 | CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. - Patty's industrial hygiene and toxicology, 3^e éd., vol. IIB. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 3071-3115.
- 11 | AVIADO D.M. - Toxicity of propellants. Progress Drug Res., 1974, 18, pp. 365-397.
- 12 | BOITEAU H.L. - Toxicologie des fréons. Sécurité et médecine du travail, 1974, 32, pp. 3-6.
- 13 | BOUDÈNE C. - Les fréons. Encyclopédie médico-chirurgicale, Intoxications, fascicule 16046 F10 (5-1982).
- 14 | PAULET G. - Les fluorocarbones en question. *European J. Toxicol.* 1976, 9, pp. 385-407.
- 15 | HARRIS W.S. - Cardiac effects of halogenated hydrocarbons. In : An appraisal of halogenated fire extinguishing agents. Washington, National Academy of Sciences, 1972, pp. 114-123.
- 16 | Cuves et réservoirs - Recommandation CNAM R276. INRS.