

Trichlorure de fer et solutions aqueuses

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS (T. Clavel, M. Falcy, D. Jargot, J.C. Protois, M. Reynier)

FeCl₃

Numéros CAS

N° 7705-08-0 (FeCl₃)
N° 10025-77-1 (FeCl₃·6H₂O)

Numéro CEE

EINECS N° 231-729-4

Synonymes

Chlorure ferrique
Chlorure de fer (III)
Perchlorure de fer

CARACTERISTIQUES

Utilisation

- Floculant pour le traitement des eaux.
- Gravure des circuits imprimés.
- Oxydant dans l'industrie des colorants.
- Décolorant des huiles végétales.
- Décapage des cupro-nickels.
- Mordant pour la teinture et l'impression des textiles.

Propriétés physiques [1 à 4]

Trichlorure de fer anhydre

Le trichlorure de fer anhydre se présente sous la forme d'un solide noir verdâtre. Très hygroscopique, il se transforme progressivement sous l'action de l'humidité en hexahydrate.

Il est très soluble dans l'eau (918 g/l à 20 °C) ; la dissolution s'accompagne d'un important dégagement de chaleur et de la formation de vapeurs corrosives de chlorure d'hydrogène.

Il est également soluble dans certains solvants organiques tels que l'éthanol, l'oxyde de diéthyle et l'acétone.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 162,2

Point de fusion : 300 °C environ (avec sublimation et décomposition partielle)

Densité (D₄²⁵) : 2,90

Trichlorure de fer hexahydraté

Le trichlorure de fer existe aussi sous la forme de cristaux d'hexahydrate, jaune brun ou orange, très déliquescents. Cette forme

est soluble dans l'eau, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle et l'acétone.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 270,3

Point de fusion : 37 °C

Point d'ébullition : perte de l'eau à 280 °C

Densité : 1,82

Solutions aqueuses de trichlorure de fer

Dans le commerce, le trichlorure de fer est également disponible sous la forme de solutions aqueuses (la plupart du temps à 41 % en poids), de couleur brun foncé, d'odeur piquante. Ces solutions ont une réaction acide (pH < 1, en raison d'une hydrolyse partielle) et les propriétés suivantes :

Point de cristallisation :

solution à 41 % : - 9 °C

solution à 39 % : - 15 °C

Point d'ébullition : 110 °C à la pression atmosphérique

Densité (D₄²⁰) : 1,44

Propriétés chimiques [1, 2]

Dans les conditions normales d'emploi, le trichlorure de fer est un composé stable. Le produit anhydre commence à se décomposer vers 200 °C en dichlorure de fer et en chlore. La décomposition est totale à 319 °C. L'hexahydrate et les solutions aqueuses se dissocient à haute température avec formation de chlorure d'hydrogène.

Le contact du trichlorure de fer anhydre avec l'eau entraîne un important dégagement de chaleur et la formation de chlorure d'hydrogène.

En présence d'eau, le trichlorure de fer réagit comme un acide. Il attaque la plupart des métaux avec formation d'hydrogène. Avec les bases fortes anhydres ou en solutions

concentrées, il se produit un dégagement de chaleur.

Les mélanges de sodium ou potassium avec le trichlorure de fer peuvent exploser.

Réceptacles de stockage

Le stockage du trichlorure de fer et de ses solutions peut s'effectuer dans des récipients en acier ébônité ou caoutchouté ou en matières plastiques (polychlorure de vinyle, polyéthylène, polymères fluorés tel que polytétrafluoroéthylène). Tous les métaux non protégés sont à proscrire.

Le verre est également utilisable pour de petites quantités : dans ce cas, les bonnes seront protégées par une enveloppe métallique plus résistante, convenablement ajustée.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air [5, 6]

Prélèvement sur filtre, dosage par spectroscopie atomique (d'absorption ou d'émission).

RISQUES

Risques d'incendie

Le trichlorure de fer et ses solutions sont inflammables. Toutefois, du fait de leur action corrosive sur les métaux et du dégagement d'hydrogène qui s'ensuit, ces produits peuvent constituer une source secondaire d'incendies et d'explosions (l'hydrogène étant un gaz très inflammable et explosible en mélange avec l'air dans les limites de 4 à 75 % en volume).

Pathologie – Toxicologie

Toxicité expérimentale

Aiguë [7]

La DL50 par voie orale est de 450 mg/kg chez le rat et de 895 mg/kg chez la souris. Les effets ne sont pas décrits dans la littérature.

Chronique

Chez le rat par voie orale (0,3, 1, 10, 100 et 1000 mg/l dans l'eau de boisson pendant 7 mois), la dose sans effet est de 1 mg/l. Aux doses supérieures, on observe des diarrhées au cours des premiers mois de l'essai (à 100 et 1000 mg/l), un retard pondéral (à partir de 10 mg/l), ainsi qu'une diminution du taux d'hémoglobine et une augmentation du nombre de leucocytes à 100 et 1000 mg/l. A ces deux doses, la muqueuse de l'intestin grêle est le siège de foyers de desquamation et d'hyperplasie ; l'examen histologique révèle que les cellules de la muqueuse gastrique, les macrophages de l'intestin grêle et les hépatocytes des animaux traités, surtout à partir de 10 mg/l, comportent d'importants dépôts d'hémossidérine [8].

Chez le lapin exposé par inhalation (3,1 et 1,7 mg/m³, 6 h/j, 5 j/sem, 2 mois), l'examen histologique des poumons révèle une réaction

inflammatoire interstitielle lymphocytaire ainsi que des granulats macrophagiques. L'intensité et la fréquence de ces réactions sont dépendantes de l'exposition. Les macrophages comportent des inclusions riches en fer et la concentration en phospholipides est augmentée [9].

Génotoxicité

Le trichlorure de fer n'induit pas de mutation sur le locus TK de cellules de lymphome de souris [10].

L'administration orale chez des souris à jeun provoque, à partir de 2 mg/kg, une augmentation des aberrations nucléaires au niveau des cellules de l'estomac. Par cette voie, on n'observe pas d'anomalie chez des animaux normalement nourris ou au niveau des cellules de la muqueuse colique. Des aberrations apparaissent à ce niveau en cas d'administration rectale du produit. Ces observations indiquent un effet local peut-être de nature épigénétique [11].

Cancérogénèse [13]

Chez le rat, l'administration quotidienne de trichlorure de fer pendant 2 ans (0,25 et 0,5 % dans l'eau de boisson) n'augmente pas le nombre de tumeurs malignes. La seule anomalie constatée est une réduction du gain de poids des animaux traités.

Effets sur la reproduction [12]

L'administration à des œufs de poules de divers sels métalliques a montré que le sel de fer était le moins embryotoxique avec une DL50 de 1185 µg/œuf (contre 3 µg/œuf pour le sel de cadmium). Dans ce même essai, l'effet tératogène apparaît faible.

Métabolisme

L'absorption digestive du trichlorure de fer se fait au niveau gastrique et duodénal après réduction en dichlorure de fer. Son métabolisme suit alors celui du fer en général, rapidement décrit ici. Par voie digestive, l'absorption du fer est limitée par un système de régulation. Le fer est ensuite transformé de nouveau en ion ferrique, lié à une protéine porteuse et transporté dans le sang sous forme de transferrine. Cette dernière parvient au niveau du foie et de la rate, où elle servira à l'élaboration de l'hémoglobine et de la myoglobine. 35 % sont inutilisés et stockés au niveau du système réticulo-endothélial. L'élimination se fait principalement par la desquamation des cellules digestives et les pertes sanguines.

Toxicité sur l'homme

Les effets du trichlorure de fer sont essentiellement liés à ses propriétés fortement irritantes, notamment sur les muqueuses.

Aiguë [14]

Du fait de son utilisation en thérapeutique humaine et de la description d'accidents en milieu professionnel, les effets de l'ingestion de fortes doses sont connus chez l'homme. Comme d'autres sels ferriques, le trichlorure de fer entraîne des troubles digestifs importants (douleurs abdominales, vomissements et diarrhées profus, gastrites hémorragiques). Dans un cas d'ingestion volontaire,

une nécrose de l'estomac et d'une partie du duodénum a été décrite. Les pertes digestives ainsi qu'un effet vasodilatateur du fer peuvent contribuer à la survenue d'un collapsus. Une acidose métabolique, une atteinte tubulaire rénale aiguë, des troubles de la coagulation et une cytolyse hépatique peuvent compliquer ce tableau. Dans certains cas, un coma convulsif a été rapporté. Des séquelles digestives sténosantes sont possibles.

Les aérosols (poussières, brouillards) de trichlorure de fer sont irritants pour la peau et les muqueuses oculaires et respiratoires.

Le contact avec la peau peut entraîner des dermatites persistantes ou une pigmentation brune qui subsiste plusieurs jours [15].

L'inhalation des vapeurs émises lorsque la substance est chauffée provoque une irritation susceptible de léser les muqueuses respiratoires.

Chronique

Aucun effet chronique lié à l'exposition professionnelle à ce composé n'a été rapporté.

Valeur limite d'exposition

Aux Etats-Unis, la valeur limite de moyenne d'exposition pour les sels solubles de fer a été fixée en 1994 par l'ACGIH à 1 mg/m³, exprimé en Fe.

REGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1° Règles générales de prévention des risques chimiques

– Articles R. 231-54 à R. 231-54-8 du Code du travail.

2° Aération et assainissement des locaux

– Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

– Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au J.O.).

– Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (J.O. du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3° Cuves et réservoirs

– Article R.233-43 du Code du travail et circulaire Tr 8/52 du 11 avril 1952 (non parue au J.O.)

4° Maladies de caractère professionnel

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

5° Classification et étiquetage

a) du trichlorure de fer *pur* :

• arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994) ;

b) des préparations, y compris les solutions aqueuses, contenant du trichlorure de fer :

- arrêté du 21 février 1990 modifié (J.O. du 24 mars 1990).

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, Imprimerie des Journaux Officiels, brochures n° 1001 :

– n° 140, fabrication par l'emploi de chlore ou de chlorure d'hydrogène sur le fer ;

– arrêtés du 10 juillet 1990 modifié et du 1^{er} mars 1993 relatifs aux rejets.

Protection de la population

Décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5170 du Code de la Santé publique) (J.O. du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (J.O. du 13 octobre 1990) :

– détention dans des conditions déterminées ;

– étiquetage (cf. 5°).

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

1° Transport national et international (route, chemin de fer) :

– RTMDR et F, ADR et RID : le trichlorure de fer doit être déclaré sous l'une des deux rubriques :

1773 – Chlorure de fer III anhydre

- Classe : 8
- Code danger : 80
- Chiffre/lettre : 11°c
- Code matière : 1773
- Etiquette : 8

2582 – Chlorure de fer III en solution

- Classe : 8
- Code danger : 80
- Chiffre/lettre : 5°c
- Code matière : 2582
- Etiquette : 8

2° Transport par air

– IATA.

3° Transport par mer

– IMDG.

RECOMMANDATIONS

I. Au point de vue technique

Stockage

• Stocker le trichlorure de fer dans des locaux bien ventilés, à l'abri de la chaleur et à l'écart des produits incompatibles (en particulier les métaux). Le produit anhydre sera conservé à l'abri de l'humidité.

• Pour les solutions, le sol de ces locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention, afin qu'en cas de déversement accidentel le liquide ne puisse se répandre au-dehors.

• Fermer soigneusement les récipients qui porteront en caractères apparents l'indication de leur contenu.

• Prévoir, à proximité immédiate des locaux, des appareils de protection respiratoire autonomes et isolants pour les interventions d'urgence.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé le trichlorure de fer. En outre :

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

• Eviter l'inhalation d'aérosols (poussières, brouillards). Prévoir une ventilation générale des locaux ainsi qu'une aspiration par captage localisé. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel ou pour des interventions d'urgence.

• Eviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (résistant aux acides) et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.

• Effectuer la dissolution du trichlorure de fer anhydre dans l'eau très progressivement et sous agitation en raison de la forte quantité de chaleur qui peut se dégager, accompagnée de violentes projections et de vapeurs de chlorure d'hydrogène.

• Prévoir l'installation de douches et de fontaines oculaires dans les ateliers où le trichlorure de fer est utilisé constamment.

• Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du trichlorure de fer sans prendre les précautions d'usage [16].

• Ne pas rejeter les résidus à l'égout ou dans le milieu naturel.

• En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer immédiatement le produit après l'avoir recouvert de bicarbonate de sodium. Laver ensuite à grande eau la surface ayant été souillée.

• Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

II. Au point de vue médical

• A l'embauchage, pratiquer un examen médical afin de rechercher des affections cutanées, digestives ou respiratoires chroniques.

• Lors des examens périodiques, rechercher plus particulièrement des atteintes de la peau et des voies respiratoires. Si les conditions d'exposition sont défavorables, une surveillance de la fonction respiratoire peut être nécessaire selon l'avis du médecin du travail. Le dosage du fer sérique ne donne pas le reflet de l'exposition professionnelle.

• En cas de contact cutané, laver immédiatement à l'eau pendant 15 minutes. Retirer en même temps les vêtements souillés. Si une irritation apparaît ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.

• En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant 15 minutes, paupières bien écartées (en essayant, s'il s'agit de la forme solide, de retirer les particules présentes notamment sous les paupières). Dans tous les cas, consulter un ophtalmologiste.

• En cas d'inhalation massive ou prolongée, retirer le sujet de l'atmosphère polluée après avoir pris toutes les précautions utiles pour les intervenants. Mettre en œuvre s'il y a lieu des manœuvres de réanimation. Laisser le sujet au repos en attendant son transfert en milieu spécialisé pour surveillance et traitement symptomatique.

• En cas d'ingestion, si le sujet est parfaitement conscient et ne vomit pas, on pourra tenter de lui faire boire un verre de solution de bicarbonate de sodium à 1 % ; puis le faire transporter en milieu hospitalier pour surveillance clinique et biologique et traitement chélateur éventuel.

Bibliographie

1. Chlorure ferrique solution 41 % – Fiche de données de sécurité. Puteaux, Elf Atochem, 1990.
2. Chlorure ferrique en solution – Fiche de données de sécurité. Loos – PCL (Produits Chimiques de Loos), 1993.
3. LEWIS R.J. Sr – Sax's Dangerous properties of industrial materials, 8^e éd. New York, Van Nostrand Reinhold, 1992, p. 1698.
4. The Merck Index, 11^e éd. Rahway, Merck & Co, 1989, pp. 630-631.
5. X 43-275 – Qualité de l'air. Air des lieux de travail. Dosage par spectrométrie d'absorption atomique (flamme) d'éléments présents dans les particules d'aérosols. Paris – La Défense, AFNOR, 1992.
6. NIOSH manual of analytical methods, 3^e éd. Cincinnati, DHEW, Méthode 7300 – Elements (ICP), mise à jour 1984.
7. Ferric chloride. In : base de données RTECS. Cincinnati, DHHS (NIOSH), mise à jour janvier 1994.
8. LYSGOROVA I.K. – Sanitarно-Токсикологическая оценка соединений железа (Evaluation toxicologique de composés du fer). *Gigiena i Sanitariya*, 1974, 5, pp.16-19.
9. JOHANSSON A. et coll. – Macrophage reaction in rabbit lung following inhalation of iron chloride. *Environmental Research*, 1992, 58, pp. 66-79.
10. MCGREGOR D.B. et coll. – Responses of the L5178Y tk+/tk- mouse lymphoma cell forward mutation assay. *Environmental and Molecular Mutagenicity*, 1988, 12, 1, pp. 85-154.
11. BIANCHINI F. et coll. – Nuclear aberrations and micronuclei induction in the digestive tract of mice treated with different iron salts. *Journal of Applied Toxicology*, 1988, 8, 3, pp. 179-183.
12. GILANI S.H., ALIBHAI Y. – Teratogenicity of metals to chick embryos. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 1990, 30, 1, pp. 23-31.
13. SATO M. et coll. – Lack of carcinogenicity of ferric chloride in F344 rats. *Food and Chemical Toxicology*, 1992, 30, 10, pp. 837-842.
14. BISMUTH C. et coll. – Toxicologie clinique. Paris, Flammarion, 1987, pp. 504-506.
15. CHRISTOFOROV B. et coll – Fer. In : Toxicologie clinique et analytique. Paris, Flammarion Médecine-Sciences, 1971, p. 536.
16. Cuves et réservoirs – Recommandation CNAM R 276, INRS.