

# Fluorures alcalins et alcalino-terreux

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

## Numéros C.A.S.

N° 7789-24-4 (fluorure de lithium **LiF**)  
 N° 7681-49-4 (fluorure de sodium **NaF**)  
 N° 7789-23-3 (fluorure de potassium **KF**)  
 N° 7789-75-5 (fluorure de calcium **CaF<sub>2</sub>**)  
 N° 7787-32-8 (fluorure de baryum **BaF<sub>2</sub>**)

## Numéros C.E.E.

N° 009-004-00-7 (fluorure de sodium)  
 N° 009-005-00-2 (fluorure de potassium)  
 N° 056-002-00-7 (sels de baryum)

## CARACTÉRISTIQUES

### Utilisation

Les plus utilisés de ces composés sont le fluorure de sodium et le fluorure de calcium. Ce dernier existe à l'état naturel sous forme de spath fluor.

Les principales industries concernées sont les suivantes :

- fabrication du fluorure d'hydrogène ;
- métallurgie de l'aluminium, des aciers et autres métaux (électrolyte, flux de fonderie) ;
- industrie du verre, des émaux et des céramiques (fondant, opacifiant) ;
- décapage des métaux ;
- fabrication d'enrobage et de flux pour électrodes de soudure ;
- préservation du bois.

### Propriétés physiques [1 à 4]

Les fluorures alcalins et alcalino-terreux se présentent généralement sous la forme d'une poudre cristalline, blanche et inodore. Ils possèdent un point de fusion et une température d'ébullition élevés.

Les fluorures de sodium et de potassium sont légèrement solubles dans l'eau alors que les fluorures de lithium, calcium et baryum sont insolubles ou très peu solubles.

Les principales caractéristiques physiques des fluorures de sodium et de calcium sont les suivantes :

### • Fluorure de sodium

Masse molaire : 42,0

Point de fusion : 992 °C

Point d'ébullition : 1 704 °C à la pression atmosphérique

Densité ( $D^{41}_4$ ) : 2,55

Tension de vapeur : 133 Pa à 1 077 °C

Solubilité dans l'eau : 42 g/l à 10 °C

### • Fluorure de calcium

Masse molaire : 78,1

Point de fusion : 1 402 °C

Point d'ébullition : 2 513 °C à la pression atmosphérique

Densité ( $D^{25}_4$ ) : 3,18

Tension de vapeur : 1 013 Pa à 2 100 °C


Solubilité dans l'eau : 0,0146 g/l à 25 °C

### Propriétés chimiques [1 à 4]

Ces produits sont des composés stables, peu réactifs.

Au contact des acides concentrés, ils s'hydrolysent avec formation de fluorure d'hydrogène toxique et corrosif. A température ordinaire, l'hydrolyse des fluorures insolubles est beaucoup plus lente que celle des composés solubles.

Un dégagement de fluorure d'hydrogène peut également avoir lieu en présence de vapeur d'eau lorsque ces composés sont portés à très haute



T - Toxique

## FLUORURE DE SODIUM

R 25	- Toxique en cas d'ingestion.
R 32	- Au contact d'un acide dégage un gaz très toxique.
R 36/38	- Irritant pour les yeux et la peau.
S 22	- Ne pas respirer les poussières.
S 36	- Porter un vêtement de protection approprié.
S 44	- En cas de malaise, consulter un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

température (réaction de pyrohydrolyse).

Les solutions aqueuses de fluorure de sodium ou de potassium attaquent le verre.

#### **Réipients de stockage** [3 à 5]

Le stockage de ces produits s'effectue généralement dans des sacs en papier doublés ou non de polyéthylène.

Le verre, le fer et l'acier sont également utilisables.

Les solutions aqueuses de fluorure de sodium peuvent être conservées dans des récipients en caoutchouc ou en matière plastique (élastomères fluorés, résines vinyliques, polyéthylène, etc.). Le verre est à proscrire.

#### **Méthodes de détection et de détermination dans l'air**

La méthode la plus utilisée [6, 7] permet le prélèvement des fluorures minéraux à la fois particuliers (poussières, fumées) et gazeux. Elle consiste à coupler en série un absorbeur par voie sèche (tampon imprégné de soude à 2 %) et une membrane inerte (filtre cellulosique).

Après fusion alcaline de l'échantillon, reprise aqueuse du culot de fusion et coprecipitation des ions gênants sous forme d'hydroxydes, le dosage final est effectué par ionométrie avec électrode spécifique à l'ion fluorure.

D'autres méthodes ont été employées pour le dosage du fluor dans l'air : gravimétrie, titrimétrie, colorimétrie, fluorimétrie, absorption atomique, polarographie [8].

---

## **RISQUES**

---

### **Risques d'incendie**

Les fluorures sont des composés ininflammables.

### **Pathologie - Toxicologie**

#### **Toxicité expérimentale**

#### **Aiguë, chronique** [9, 10]

Les DL 50 par voie orale chez le rat sont :

- 50 à 180 mg/kg pour le fluorure de sodium ;
- 4 250 mg/kg pour le fluorure de calcium.

La symptomatologie mise en évidence lors des études de toxicité aiguë ou chronique est identique à celle constatée chez l'homme.

#### **Téatogenèse** [11]

Des études anciennes suggèrent que des altérations de l'émail dentaire et une décalcification apparaissent dans la descendance lorsque des souris gestantes ingèrent des quantités notables de fluorure de sodium (20 à 30 mg/kg/jour pendant 10 jours de gestation).

#### **Mutagenèse, cancérogenèse** [10]

Les tests effectués dans ces deux domaines avec le fluorure de sodium se sont révélés négatifs.

#### **Métabolisme** [12]

Constituants normaux de l'alimentation humaine, des fluorures sont ingérés quotidiennement. L'absorption par le tube digestif est importante et rapide.

La voie d'entrée principale en milieu professionnel est pulmonaire. Alors que l'absorption des fluorures gazeux est rapide, celle des poussières varie selon la granulométrie.

Chez les personnes non exposées de façon habituelle, la moitié des fluorures est fixée au niveau des os.

L'excrétion est presque exclusivement rénale et représente 50 % de la dose absorbée en 24 heures par le sujet exposé.

Les fluorures agissent en inhibant de nombreux systèmes enzymatiques, notamment les phosphatases alcalines et des estérases.

#### **Toxicité sur l'homme** [10, 12, 14]

##### **Aiguë**

D'une manière générale, l'intensité des manifestations constatées est plus importante dans le cas des composés solubles.

L'ingestion d'une dose importante de fluorure n'est pas exceptionnelle et se traduit par des signes variés :

- digestifs : nausée, vomissement,

diarrhée, gastroentérite hémorragique ;

- neurologiques : fatigue, crampe musculaire, convulsion, trouble de conscience ;

- cardiovasculaires : collapsus, fibrillation ;

- rénaux : albuminurie, néphrite aiguë.

L'inhalation entraîne une irritation de tout le tractus respiratoire : saignement de nez, gêne respiratoire, toux et, après exposition à des concentrations élevées, œdème du poumon.

Sur la peau, les fluorures provoquent de graves irritations dont les signes peuvent survenir de façon retardée. Ils peuvent également être à l'origine d'importantes lésions oculaires.

##### **Chronique**

La fluorose osseuse est la conséquence la plus grave d'une intoxication chronique. Elle est liée à la présence de l'ion fluor et a été presque exclusivement observée dans l'industrie de l'aluminium.

Chez l'adulte, après une longue exposition professionnelle, la maladie se caractérise par une condensation ligamentaire et osseuse. Celle-ci touche la colonne vertébrale, le pelvis et le thorax. L'installation est progressive, s'étend ensuite à d'autres zones pour se traduire à la fin par une ankylose.

Chez l'enfant, il existe une atteinte de l'émail dentaire.

Parmi les autres symptômes imputés aux fluorures, on peut essentiellement retenir :

- des troubles respiratoires : dyspnée paroxystique allergique ou, plus vraisemblablement, non spécifique ;
- des atteintes chroniques des bronches.

##### **Valeurs limites d'exposition**

En France, le ministère du Travail a fixé les valeurs limites de moyenne d'exposition (VME) indicatives qui peuvent être admises dans l'air des locaux de travail à :

- 2 mg/m<sup>3</sup> (exprimés en fluor) pour le fluorure de sodium,
- 2,5 mg/m<sup>3</sup> (exprimés en fluor) pour les fluorures.

---

## RÉGLEMENTATION

---

### Hygiène et sécurité du travail

#### 1° 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) relatifs aux contrôles des installations.

#### 2° Valeurs limites d'exposition

– Circulaires du ministère du Travail du 1<sup>er</sup> décembre 1983 et du 13 mai 1987 (non parue au *J.O.*).

#### 3° Maladies professionnelles

– Article L. 461-4 du code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspecteur du travail, tableau n° 32.

#### 4° Maladies de caractère professionnel

– Article L. 461-6 du code de la sécurité sociale et décret du 3 août 1963 (*J.O.* du 23 août 1963) : déclaration médicale de ces affections.

#### 5° Surveillance médicale spéciale

– Arrêté du 11 juillet 1977 (*J.O.* du 24 juillet 1977) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale (travaux comportant la préparation, l'emploi, la manipulation ou l'exposition aux fluorures) et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au *J.O.*).

#### 6° Étiquetage

a) Des fluorures de baryum, de potassium et de sodium *purs* :

– Arrêté du 10 octobre 1983 modifié (*J.O.* du 21 janvier 1984) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au *J.O.*). Cet arrêté prévoit des étiquettes comportant notamment :

- le symbole *Nocif* pour le fluorure de baryum (classification des sels de baryum) ;
- le symbole *Toxique* pour les fluorures de sodium et de potassium ;
- l'énumération des risques particuliers et des conseils de prudence.

b) Des *préparations* contenant des fluorures :

- arrêté du 21 février 1990 (*J.O.* du 24 mars 1990) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au *J.O.*).

### Protection de l'environnement

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

– n° 18, fabrication de l'acide fluorhydrique ;

– arrêté du 26 septembre 1985 relatif aux ateliers de traitements de surface ;

– arrêté du 10 juillet 1990 relatif aux rejets dans les eaux souterraines.

### Protection de la population

Décret du 29 décembre 1988 relatif aux substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5167 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. 6°) ;

– cession réglementée.

### Utilisation en agriculture

Loi du 2 novembre 1943 modifiée relative à l'organisation du contrôle des produits antiparasitaires à usage agricole et arrêté du 7 septembre 1949 modifié fixant la liste des produits industriels non soumis à homologation (cet arrêté vise notamment le fluorure de sodium).

### Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

**1° Transport national** (route, chemin de fer)

– RTMD (arrêté du 15 avril 1945 modifié).

Fluorure de baryum

- Classe : 6.1
- Groupe : 61 357 a
- Etiquette : n° 6.1 A
- Code danger : 60
- Code matière : 2811

Fluorure de potassium solide ou en solution

- Classe : 6.1
- Groupe : 61 351 a ou b
- Etiquette : n° 6.1 A
- Code danger : 60
- Code matière : 1812

Fluorure de sodium solide ou en solution

- Classe : 6.1
- Groupe : 61 351 a ou b
- Etiquette : n° 6.1 A
- Code danger : 60
- Code matière : 1690

**2° Transport international** (route, chemin de fer)

– ADR et RID.

**3° Transport par air**

– IATA.

**4° Transport dans les ports maritimes et par mer**

- RPM (arrêté du 27 juin 1951 modifié).
- IMDG (OMCI).

---

## RECOMMANDATIONS

---

En raison des risques d'intoxication, des mesures sévères de prévention et de protection s'imposent lors du stockage et de la manipulation des fluorures.

### I. Au point de vue technique

• Avertir le personnel des risques présentés par les fluorures, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

• Stocker les produits dans des récipients étiquetés et soigneusement fermés, à l'abri de l'humidité et à l'écart des acides.

• Éviter l'inhalation de poussières ou de fumées. Dans ce but, effectuer en appareil clos et étanche les opérations industrielles qui s'y prêtent. Si cela est impossible, prévoir une aspiration aux postes de travail. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour les opérations de courte durée à caractère exceptionnel et les interventions d'urgence.

• Procéder périodiquement à des contrôles d'atmosphère.

- Éviter les contacts des produits avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque utilisation.

- Dans les ateliers où l'on manipule les fluorures de façon constante, prévoir l'installation de douches et de fontaines oculaires.

- Maintenir les locaux et postes de travail en parfait état de propreté ; les nettoyer fréquemment soit par lavage, soit par aspiration mécanique.

- Observer une hygiène corporelle très stricte.

- Ne pas fumer, boire et manger dans les locaux de travail.

- Prendre toutes dispositions pour qu'il ne puisse y avoir dans les égouts ou les rivières des rejets de fluorures en quantité supérieure aux normes de rejet en vigueur.

- En cas de souillure sur le sol, récupérer les produits. Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet. Lorsque les quantités sont importantes, éliminer les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé, décharge pour déchets spéciaux...).

## II. Au point de vue médical [10, 12, 13]

- A l'embauchage et lors des examens systématiques, rechercher les atteintes cutanées et respiratoires ainsi que les signes indiquant une pathologie ostéoligamentaire. Lorsque le risque de fluo-

rose existe, deux examens pourront être réalisés périodiquement : une étude radiographique à la recherche de calcification ligamentaire ou membraneuse (les premières apparaissent au niveau du bassin) ; un dosage des fluorures urinaires à titre indicatif seulement, en raison de grandes variations individuelles (l'élimination urinaire ne devrait pas dépasser 8 mg/l après le travail ou 4 mg/l après 48 h de repos).

- En cas de projections cutanées, laver immédiatement et abondamment à grande eau pendant quinze minutes. Retirer les vêtements souillés. Puis appliquer des compresses imbibées de chlorure ou de gluconate de calcium. Consulter un médecin. Prendre garde aux risques de brûlures d'apparition retardée.

- En cas de projections oculaires, laver immédiatement à grande eau pendant quinze minutes. Consulter un médecin.

- En cas d'inhalation de fortes concentrations, retirer la victime de la zone contaminée et la maintenir au repos. Prévenir un médecin qui appliquera un traitement symptomatique.

- En cas d'ingestion accidentelle, faire avaler au plus tôt une quinzaine d'ampoules de chlorure de calcium (ne jamais injecter le chlorure de calcium par voie intraveineuse directe). Faire hospitaliser par une ambulance médicalisée.

## Bibliographie

1. KIRK-OTHMER. – Encyclopedia of chemical technology, 3<sup>e</sup> éd., vol. 10. New York, John Wiley and sons, pp. 684, 707-717, 757-759, 789-790, 797-798.

2. Occupational health guideline for fluoride dust (as fluoride). Cincinnati, NIOSH/OSHA, 1978.
3. Inorganic fluorides. Data sheet 442. Chicago, National Safety Council, 1980.
4. Toxic and hazardous industrial chemicals safety manual for handling and disposal with toxicity and hazard data. Tokyo, International Technical Information Institute, pp. 432 et 477.
5. SEFERIAN S. – Fluoride handling safety. *J. Am. Wat. Wor. Ass.*, 1972, 564 (9), pp. 604-607.
6. NIOSH manual of analytical methods, 2<sup>e</sup> éd., vol. 1. Cincinnati, NIOSH, 1977, méthode 212.
7. LAMANT V., PELTIER A. – Prélèvement et dosage du fluor et de ses composés minéraux. Essai de mise au point analytique. Nancy, INRS, 1981, note interne.
8. HANQUEZ N. – Les principales méthodes de dosage du fluor. Thèse pour l'obtention du Doctorat d'Université en pharmacie. Lille, Unité d'enseignement et de recherche de pharmacie, mars 1973.
9. Registry of toxic effects of chemical substances, édition 1980. Cincinnati, NIOSH, vol. 1, p. 434 et vol. 2, p. 624.
10. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. – Patty's industrial hygiene and toxicology, 3<sup>e</sup> éd., vol. 2 B. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 2949-2952.
11. SHEPARD T.H. – Catalog of teratogenic agents, 3<sup>e</sup> éd. Baltimore, John Hopkins University Press, 1980, pp. 148-149.
12. BASELT R.C. – Biological monitoring methods for industrial chemicals. Davis, Biomedical Publications, 1980, pp. 140-141.
13. LAUWERYS R.R. – Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. Paris, Masson, 1982, pp. 293-294.
14. SITTING M. – Handbook of toxic and hazardous chemicals. Park Ridge, Noyes Publications, 1981, pp. 335-337. ■