

# Trichlorofluorométhane

## Fiche toxicologique n°136

### Généralités

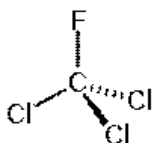
Le trichlorofluorométhane (R11) appartient à la famille des chlorofluorocarbures (CFC), substances visées par le protocole de Montréal et par le règlement (CE) n° 2037/2000 du Parlement européen et du Conseil du 29 juin 2000 relatifs à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone.

La fabrication, la mise sur le marché, l'importation, l'exportation et l'utilisation du R11 sont interdits, sauf dérogations temporaires strictement réglementées.

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

Edition \_\_\_\_\_ 2005

Formule :



### Substance(s)

Formule Chimique	Détails
CCl <sub>3</sub> F	Nom <b>Trichlorofluorométhane</b>
	Numéro CAS <b>75-69-4</b>
	Numéro CE <b>200-892-3</b>
	Synonymes <b>F11, FC11, R11, Fluorotrichlorométhane</b>

### Etiquette

Trichlorofluorométhane

-

■ Cette substance doit être étiquetée conformément au règlement (CE) n° 1272/2008 dit "règlement CLP".

200-892-3

### Caractéristiques

#### Utilisations

[1 à 4]

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

- Réfrigérant, notamment pour les systèmes de conditionnement d'air industriels.
- Fluide caloporteur.
- Propulseur pour aérosols en droguerie, cosmétologie et thérapeutique (souvent en association avec le dichlorodifluorométhane).
- Agent gonflant pour les mousses de polymères.
- Solvant pour le dégraissage (notamment des circuits imprimés) et pour le nettoyage à sec (textiles).

#### Propriétés physiques

[1 à 6]

Dans les conditions normales, le trichlorofluorométhane est un liquide incolore, mobile, d'odeur légèrement étherée.

Il est peu soluble dans l'eau (0,11 % en poids à 25 °C), mais est miscible dans de nombreux solvants organiques : hydrocarbures, solvants chlorés, alcools, cétones, esters...

Nom Substance	Détails	
Trichlorofluorométhane	Formule	<b>CCl<sub>3</sub>F</b>
	N° CAS	<b>75-69-4</b>
	Etat Physique	<b>Liquide</b>
	Masse molaire	<b>137,37</b>
	Point de fusion	<b>-111 °C</b>
	Point d'ébullition	<b>23,8 °C</b>
	Densité	<b>1,476</b>
	Densité gaz / vapeur	<b>5,04</b>
	Pression de vapeur	<b>15,8 kPa à -20 °C 88,4 kPa à 20 °C 173,5 kPa à 40 °C</b>
	Point critique	<b>198 °C à 4410 kPa</b>
	Coefficient de partage n-octanol / eau (log Pow)	<b>2,53</b>

## Propriétés chimiques

[1 à 6]

Comme la plupart des fluoroalcanes, le trichlorofluorométhane 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 trichlorofluorométhane est stable jusqu'à 450 °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).

### 0.0.1. Récipients de stockage

Le stockage du trichlorofluorométhane 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 du caoutchouc naturel dans les garnitures de récipients est à déconseiller.

## VLEP et mesurages

### Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

Des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le trichlorofluorométhane.

Substance	Pays	VLEP 8h (ppm)	VLEP 8h (mg/m <sup>3</sup> )
Trichlorofluorométhane	France (circulaire - 1987)	1000	4950
Trichlorofluorométhane	Etats-Unis (ACGIH)	1000	-
Trichlorofluorométhane	Allemagne (valeurs MAK)	1000	5000

### Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

[7, 8]

Prélèvement par pompage de l'atmosphère sur tube de charbon actif (débit d'échantillonnage faible). Désorption par le 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 trichlorofluorométhane peut être considéré comme inflammable et explosible.

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, 15]

**Bien absorbé par voie respiratoire, le trichlorofluorométhane ne semble pas métabolisé et est rapidement éliminé dans l'air expiré.**

#### Chez l'animal

Le trichlorofluorométhane qui pénètre dans l'organisme par voie respiratoire n'y est que faiblement retenu.

Chez l'homme, dans les différentes conditions d'exposition étudiées, le taux de rétention se situe aux environs de 20 %. L'essentiel du produit retenu se retrouve dans le tissu pulmonaire et dans le sang ; la concentration sanguine est fonction de la concentration atmosphérique et indépendante de la durée d'exposition (2,8 mg/L pour une concentration de 0,065 %).

En fin d'exposition, les concentrations du produit dans l'air alvéolaire et dans le sang baissent immédiatement selon un processus biphasique (après une exposition à 0,065 %, les demi-vies respectives sont 7 minutes et 1,8 heure dans l'air alvéolaire, 11 minutes et 1 heure dans le sang).

La presque totalité du produit est éliminée sous forme inchangée dans l'air expiré ; il n'y a apparemment pas de biotransformation dans l'organisme.

### Toxicité expérimentale

[5, 6, 9 à 14]

#### 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 trichlorofluorométhane a une toxicité aiguë faible, même s'il est l'un des produits les plus nocifs de la série des chlorofluoroalcanes.

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, secondairement sur le système broncho-pulmonaire, et qu'il faut atteindre des concentrations très élevées pour que se manifestent ces effets.

Pour une exposition de 30 minutes, la CL50 est de 10 % chez la souris, de 25 % chez le cobaye et le lapin. Chez le rat, pour une exposition de 4 heures, la CL50 la plus basse publiée est de 2,6 % (à 10 % la mort intervient après 20 minutes à 2 heures d'exposition, à 20 - 30 % après 4 minutes environ). Par voie orale, chez le rat, la dose de 3700 mg/kg n'est pas létale.

Les animaux exposés à de fortes concentrations de tri-chlorofluorométhane 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 cobaye et le lapin, les tremblements et les effets sur la respiration se manifestent entre 2 et 2,5 %, la narcose est légère à 5 %, profonde à 10 %.

Les effets cardio-vasculaires du trichlorofluorométhane se traduisent par un abaissement de la contractilité du myocarde, une hypotension artérielle, mais surtout par une sensibilisation du cœur aux effets de l'asphyxie (bradycardie sinusale, bloc auriculo-ventriculaire et dépression de l'onde T) et à l'action arythmogène de l'adrénaline (tachycardie et fibrillation ventriculaire). Cette sensibilisation apparaît chez la souris ou le rat à des concentrations atmosphériques comprises entre 2,5 et 5 %, chez le chien ou le singe entre 0,35 et 0,6 % ; chez un chien exposé 5 minutes à une atmosphère contenant 0,5 % 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). 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, en dehors de la réduction des mouvements respiratoires liée à l'atteinte du système nerveux, une bronchodilatation chez le singe dès 5 % et, chez le chien, dès 2,5 % avec en plus, chez celui-ci, une augmentation de la compliance pulmonaire. Chez le rat et la souris, les effets sont inverses : bronchoconstriction et réduction de la compliance pulmonaire, dès 2,5 % chez le rat, dès 1 % chez la souris.

Localement, le trichlorofluorométhane ne provoque, sur la peau ou les yeux des rats ou des lapins, qu'une irritation légère et réversible, jamais de lésion grave.

#### Toxicité subchronique, chronique

**Chez l'animal, aucun effet n'a été noté lors d'exposition répétée.**

Aucune atteinte particulière, clinique, biologique ou histologique, n'a été observée chez des rats, cobayes, lapins ou chiens exposés :

- 3,5 heures/jour, 5 jours/semaine, pendant 4 semaines à 2,5 % ;
- 6 heures/jour, 5 jours/semaine, pendant 6 semaines à 1,025 % ;
- en continu pendant 90 jours à 0,1 %.

Il en est de même pour des rats recevant, par voie orale, 450 mg/kg/jour pendant 90 jours (mise à part, dans ce cas, une légère augmentation de l'excrétion urinaire de fluor).

Dans aucun cas, on n'a, notamment, mis en évidence de signe d'hépatotoxicité.

## Effets ototoxiques

## Effets génotoxiques

La seule donnée publiée est un résultat négatif obtenu dans un test d'Ames.

## Effets cancérogènes

**Il n'entraîne pas d'effet cancérogène chez l'animal.**

Deux études de cancérogénèse ont été réalisées, sur deux ans, par administration orale du produit chez le rat (à 488 et 977 mg/kg/jour chez les mâles ; à 538 et 1077 mg/kg/jour chez les femelles) et chez la souris (à 1962 et 3925 mg/kg/jour). Elles n'ont montré aucune augmentation de l'incidence des tumeurs chez les animaux traités.

## Effets sur la reproduction

**On ne dispose pas de données sur les effets sur la fertilité ; il n'induit pas d'anomalie du développement.**

L'exposition de rates à une concentration de 20 % d'un mélange 10 : 90 de trichlorofluorométhane et de dichlorodifluorométhane, 2 heures/jour du 4<sup>e</sup> au 16<sup>e</sup> 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<sup>e</sup> au 20<sup>e</sup> 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 sauf quelques cas de dermatoses. On ne dispose pas de donnée sur d'éventuels effets cancérogènes ou sur la fonction de reproduction.**

[5, 6, 10, 12 à 14]

## Toxicité aiguë

On a pu observer, chez des sujets exposés 15 à 60 secondes à une concentration de 0,17 % de trichlorofluorométhane (obtenue à 50 cm d'une bombe aérosol en fonctionnement), un bronchospasme, avec bradycardie et une inversion de l'onde T à l'électrocardiogramme.

Des signes d'atteinte neurologique (étourdissements, perte de conscience) et une irritation oculaire apparaissent pour une concentration voisine de 5 % 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 chlorofluoroalcanes 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 chlorofluoroalcanes, de l'hypercapnie et une décharge de catécholamines due à l'effort ou à l'émotion.

## Toxicité chronique

Des études sur volontaires ont montré qu'une exposition à 0,1 %, 8 heures/jour, 5 jours/semaine, avec au total 18 jours d'exposition, était parfaitement bien tolérée (aucune modification de la fonction respiratoire ni de l'électrocardiogramme, aucun effet subjectif).

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

Aucune publication ne fait état d'étude chez l'homme concernant le pouvoir cancérogène du produit ou ses effets sur la reproduction.

## Cohérence des réponses biologiques chez l'homme et l'animal

## 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** trichlorofluorométhane :

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOU E L 353 du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH.

Le trichlorofluorométhane 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** (préparations) contenant du trichlorofluorométhane :

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

Les lots de mélanges classés, étiquetés et emballés selon la directive 1999/45/CE peuvent continuer à circuler sur le marché jusqu'au 1er juin 2017 sans réétiquetage ni réemballage conforme au CLP.

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 autre 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 trichlorofluorométhane 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 trichlorofluorométhane dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri de l'humidité et loin de toute source de chaleur. Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au dehors.
- Conserver le produit dans des récipients hermétiquement fermés et étiquetés soigneusement.
- 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 des interventions d'urgence.

### Manipulation

- Instruire le personnel appelé à manipuler du trichlorofluorométhane 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.
- 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 fuites.
- Ne pas pénétrer dans un réservoir, une cuve ou tout autre endroit susceptible de contenir du trichlorofluorométhane sans prendre les précautions d'usage [16].
- En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer le produit en épongeant avec un matériau inerte. Si les quantités répandues sont importantes, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection.
- Conserver les déchets imprégnés de trichlorofluorométhane dans des récipients métalliques clos et étanches. Le produit peut être détruit par incinération, éventuellement après dissolution dans un solvant inflammable. Dans tous les cas, l'élimination sera effectuée suivant les conditions autorisées par la réglementation, soit dans l'entreprise, soit dans un centre spécialisé.
- Ne pas rejeter dans les égouts les eaux polluées par le trichlorofluorométhane.

## 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 cutanée, laver à grande eau. Consulter un médecin en cas d'apparition de signes locaux.
- 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 adrénergiques.
- En cas d'ingestion, ne pas tenter de faire vomir. Si la quantité est importante, consulter un médecin.

## Bibliographie

- 1 | Forane 11 - Fiche de données de sécurité. ARKEMA. Paris-La Défense, 2002.
- 2 | IUCLID dataset - Trichlorofluoromethane CAS n° 75-69-4. European Commission, 2000 ( [www.ecb.jrc.it](http://www.ecb.jrc.it)).
- 3 | LAir Liquide - Encyclopédie des gaz. Amsterdam, Elsevier, 1976, pp. 205 - 210.
- 4 | Matheson gas data book, 6 e éd. Secaucus (New Jersey), Matheson gas products, 1980, pp. 670-676.
- 5 | Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 5 e éd. Cincinnati, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1986, pp. 598-599.
- 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 1006, 15 août 1994 ( [www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/1006.pdf](http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/1006.pdf)).
- 8 | Métrologie des polluants. Fiche 029. Mise à jour 23/09/04. Dérivés halo- génés des hydrocarbures aliphatiques ( [www.inrs.fr](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. 1176.
- 10 | CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. - Patty's industrial hygiene and toxicology, 3 e éd., vol. II B. 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. Eur. J. Tox., 1976, 9, pp. 385-407.
- 15 | ANGERER J., SCHRODER B., HEINRICH R.- Exposure to fluorotrichloromethane (R 11). Int Arch. Occup. Environ. Health, 1985,56, pp. 67-72.
- 16 | Cuves et réservoirs - Recommandation CNAM R276. INRS.