

TROIS « NOUVEAUX » SOLVANTS DE SUBSTITUTION

Denis Bégin et Michel Gérin

Département de santé environnementale et santé au travail, Faculté de médecine
Université de Montréal

La présence de solvants toxiques ou inflammables est une préoccupation majeure en milieu de travail. La substitution de ces produits dangereux est une méthode privilégiée de prévention. Trois « nouveaux » solvants sont apparus ces dernières années sur le marché : alcool benzylique (AB), carbonate de propylène (CP), lactate d'éthyle (LE). Très peu volatil, avec un point d'éclair élevé, une faible toxicité systémique et un effet négligeable sur l'environnement, l'AB peut remplacer le dichlorométhane dans les décapants à peinture. Peu volatil et peu toxique, le CP peut se substituer à l'acétone, inflammable, dans le nettoyage de l'outillage employé dans la fabrication d'objets en polyester stratifié à la fibre de verre. Liquide combustible soluble dans l'eau, le LE est faiblement toxique chez l'humain et pour l'environnement. Issu d'une ressource renouvelable, il peut remplacer le trichloréthylène, probablement cancérigène, pour le dégraissage de surfaces métalliques. Ces trois « nouveaux » solvants sont moins dangereux que les produits traditionnels mais ils ne sont pas sans danger car ce sont des irritants. Toutefois l'exposition professionnelle par voie aérienne à ces substances est plus facile à maîtriser en raison de leur faible volatilité. Le port de gants et de lunettes étanches est recommandé pour protéger la peau et contre les éclaboussures.

Introduction

Les solvants sont utilisés en grandes quantités pour le dégraissage, le nettoyage et le décapage et notamment dans les peintures et les adhésifs. La maîtrise de l'exposition aux solvants, qu'ils soient inflammables ou toxiques, demeure une préoccupation majeure en santé et en sécurité du travail (SST). La substitution est une méthode privilégiée de prévention pour la santé, la sécurité et l'environnement en milieu industriel. Elle consiste à remplacer les solvants dangereux par des produits moins dangereux ou à changer de procédé pour éliminer l'utilisation des solvants (6). À cet effet plusieurs « nouveaux » solvants sont apparus sur le marché au cours des dernières années. Ils sont souvent présentés par leurs fournisseurs comme des produits non toxiques pour les utilisateurs et l'environnement et aussi performants techniquement que les solvants traditionnels. Pour la plupart de ces nouvelles substances, il existe peu d'information facilement accessible pour juger de leur acceptabilité des points de vue technique, sanitaire, sécuritaire et environnemental,

d'autant plus qu'elles ne sont réglementées au Québec par aucune valeur limite d'exposition professionnelle (VLE). C'est dans ce contexte que les auteurs ont produit des monographies sur certains « nouveaux » solvants dans le but d'aider les intervenants en SST, tant dans le secteur public que privé, à réaliser des projets de substitution de solvants dans les milieux de travail. Les trois « nouveaux » solvants suivants ont fait l'objet de telles monographies: alcool benzylique (AB), carbonate de propylène (CP), lactate d'éthyle (LE).

Méthodologie

Une recherche exhaustive dans les bases de données bibliographiques suivantes a fourni la plupart des articles scientifiques de première main et certains rapports de recherche de la littérature grise : CISILO¹, Current Contents², Health and Safety Online³ (HSELINE), Information en santé

¹ <http://www.ilocis.org/fr/abcisilo1.html>

² <http://scientific.thomson.com/products/ccc-sitewide/>

³ <http://www.hse.gov.uk/infoserv/hseline.htm>

et en sécurité du travail⁴ (ISST), Medical Literature Online⁵ (MEDLINE), National Institute for Occupational Safety and Health Technical Information Center⁶ (NIOSHTIC), SciFinder Scholar⁷, Toxicology Online⁸ (TOXLINE). Des banques de données factuelles telles que les suivantes ont servi à recueillir certaines données physico-chimiques et autres paramètres : ChemInfo⁹, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances¹⁰ (RTECS), Hazardous Substances Data Bank¹¹ (HSDB). L'utilisation d'Internet a permis notamment d'identifier des fournisseurs des solvants en question.

Résultats

Généralités

Les trois monographies (1,4,5) présentent la même structure suivante : 1- Introduction, 2- Méthodologie, 3- Propriétés physico-chimiques, 4- Production et utilisation, 5- Exposition humaine, 6- Toxicologie, 7- Environnement, 8- Réglementation, 9- Prévention, 10- Discussion, 11- Axes potentiels de recherche, 12- Bibliographie, 13- Annexes. La quatrième section constitue une partie originale de chaque monographie car elle présente les aspects techniques de la mise en œuvre d'un « nouveau » solvant. En effet cet aspect est souvent absent des publications traditionnelles traitant de toxicologie industrielle. Elle liste et décrit en détails les procédés où le « nouveau » solvant peut remplacer avantageusement les solvants traditionnels. À noter que les guillemets apposés à l'adjectif nouveau signifient qu'il ne s'agit pas entièrement d'une nouvelle substance mais que son utilisation comme solvant industriel est nouvelle, sauf pour le LE. Ce dernier est un cas particulier car son utilisation comme solvant industriel a cessé au milieu du XX^e siècle avec l'arrivée massive

des solvants issus de la pétrochimie, pour réapparaître récemment. Notons également que la huitième section ne traite pas uniquement de la réglementation qui est pertinente dans le contexte québécois mais recense aussi certaines normes étrangères, comme les VLE, dans la mesure où elles peuvent servir de guide aux intervenants en l'absence de réglementation locale. Le tableau 1 présente quelques caractéristiques des « nouveaux » solvants comparativement à trois solvants traditionnels, soit le dichlorométhane (DCM), l'acétone et le trichloréthylène (TCE). Les trois « nouveaux » solvants sont peu volatils comme en fait foi leur faible tension de vapeur. L'AB et le LE sont combustibles alors que le CP ne l'est pas car son point d'éclair le place au-delà de la limite supérieure de combustibilité en vertu du Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail (SIMDUT). À noter que la solubilité dans l'eau du LE et dans une moindre mesure pour l'AB et le CP, facilite le rinçage dans les applications de nettoyage, dégraissage ou décapage. Le LE est pratiquement inodore mais la présence de certaines impuretés engendrerait une odeur désagréable. Le CP est inodore alors que l'AB possède une légère odeur de jasmin. Les « nouveaux » solvants sont de 50 à 60 % plus dispendieux que les solvants traditionnels. On compte habituellement sur l'évaporation pour assurer le séchage d'une pièce lors de l'utilisation des solvants traditionnels pour le nettoyage à froid. Étant moins volatils, les « nouveaux » solvants ne peuvent être utilisés comme ces derniers. Il faut plutôt introduire une étape de séchage, d'essuyage ou de rinçage.

Données spécifiques aux trois solvants

Alcool benzylique (5)

L'AB est un alcool aromatique de synthèse. Il est utilisé industriellement depuis longtemps, notamment en parfumerie mais plus récemment on l'emploie pour ses propriétés dissolvantes dans les décapants à peinture. Le DCM qu'il remplace dans ces produits ayant été déclaré toxique en vertu de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement, Environnement Canada a émis

⁴ <http://centredoc.csst.qc.ca/>

⁵ <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/>

⁶ <http://www.cdc.gov/niosh/nioshtic.html>

⁷ <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR/>

⁸ <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

⁹ <http://www.ccohs.ca/products/databases/cheminfo.html>

¹⁰ <http://www.ccohs.ca/products/databases/rtecs.html>

¹¹ <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

en 2003 un avis obligeant les entreprises à élaborer et exécuter des plans de prévention de la pollution à son égard. L'avis exige par exemple une réduction de 80 % des rejets atmosphériques de DCM d'ici au 1^{er} décembre 2007. Certaines entreprises comme Air Canada¹² ont donc adopté les décapants à base d'AB. En mélange avec le CP, présenté plus loin, l'AB peut être employé en remplacement de la méthyléthylcétone (MEK) pour le nettoyage de l'équipement utilisé dans la pulvérisation de divers revêtements organiques. Des nettoyants à base d'AB sont disponibles pour la régénération des écrans en impression sérigraphique.

Il existe très peu de données concernant l'exposition professionnelle à l'AB. Le National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) rapporte le cas de neuf peintres appliquant un apprêt époxy au rouleau, exposés à des concentrations en zone respiratoire variant de < 0,01 à 6,7 mg/m³ (1,5 ppm) d'AB. Le niveau le plus élevé a été obtenu sur une période de 95 minutes. L'AB est un produit peu toxique : il n'est ni cancérigène, ni mutagène, ni toxique pour le développement. C'est un irritant modéré et un sensibilisant faible pour la peau. Il exercerait un effet lacrymogène. Basée sur cet effet, l'American Industrial Hygiene Association (AIHA) propose une valeur limite d'exposition professionnelle (WEEL¹³) de 10 ppm sur 8h pour ce produit. Aisément dégradable, peu toxique pour les organismes aquatiques, avec un potentiel de formation d'ozone troposphérique (PFO) faible et un potentiel de déplétion de la couche d'ozone (PDO) nul, l'AB peut être jugé comme ayant des effets peu prononcés sur l'environnement. Au total cette substance semble constituer un produit de remplacement acceptable pour plusieurs solvants plus toxiques ou inflammables, mais des précautions doivent être prises, comme le port de gants et de lunettes, et de la ventilation en cas de pulvérisation ou de chauffage du produit.

Carbonate de propylène (1)

¹² Courriel de Chris Koroneos, responsable de l'hygiène industrielle chez Air Canada, à D. Bégin le 2006-01-24.

¹³ Workplace Environmental Exposure Level

Le CP est un ester cyclique de synthèse. Il est utilisé industriellement dans plusieurs domaines spécialisés mais en volumes restreints, par exemple comme solvant d'électrolyte dans les batteries au lithium. On le retrouve aussi dans plusieurs cosmétiques. Son utilisation s'est accrue dans les années 1990 comme solvant de nettoyage et de décapage dans la foulée des restrictions imposées sur l'émission atmosphérique des composés organiques volatils (COV) inhérente à l'emploi des solvants traditionnels. En mélange avec de la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) (2) et des esters d'acides dicarboxyliques (DBE) (3), le CP a remplacé la méthyléthylcétone (MEK) dans le décapage de radômes chez les militaires américains. Un fabricant floridien de bateaux de plaisance en fibre de verre a réduit par un facteur de dix son utilisation de solvant de nettoyage en remplaçant l'acétone par du CP pour le nettoyage de ses outils de travail. La majorité des pertes d'acétone était occasionnée par l'évaporation. Le risque d'incendie est en outre considérablement diminué.

Aucune donnée d'exposition professionnelle n'a été identifiée dans la littérature. Les études de toxicité aiguës, subchroniques et chroniques chez l'animal indiquent une très faible toxicité. Un gonflement du tissu périoculaire est rapporté chez les rats exposés à forte concentration. Le CP est un irritant modéré pour la peau et les yeux. Aucun organisme ne propose de VLE. Les auteurs du présent texte proposent une VLE de 10 mg/m³ d'aérosol à l'instar des VLE généralement adoptées pour les aérosols nuisibles. Cette recommandation devrait faire l'objet d'une validation en milieu de travail. Facilement biodégradable, peu toxique pour les organismes aquatiques, avec un faible PFO et un PDO nul, le CP peut être jugé comme ayant des effets peu prononcés sur l'environnement. Il semble donc constituer un produit de remplacement acceptable pour plusieurs solvants toxiques ou inflammables.

Lactate d'éthyle (4)

Le LE est un ester hydroxylé fabriqué à partir d'acide lactique issu d'amidon de maïs, une ressource renouvelable. Employé notamment comme

aromatisant dans l'industrie alimentaire, il a refait surface dans les années 1990 comme solvant industriel suite au développement de méthodes de fabrication moins onéreuses. En mélanges avec d'autres solvants qui ont fait l'objet de monographies publiées par l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), le LE peut être employé dans le décapage de peinture en remplacement du DCM. Il peut également être utilisé dans la formulation de nettoyants pour presses à imprimer. Des tests en laboratoire et dans un atelier d'usinage ont démontré que le LE pouvait remplacer divers solvants traditionnels comme les solvants chlorés, les coupes pétrolières et le MEK pour le dégraissage de surfaces métalliques. Les métaux légers pourraient cependant être attaqués par l'acide lactique présent comme impureté dans le LE si le contact est prolongé. À titre d'exemple, un mélange commercial¹⁴ combustible de LE, d'un éther de glycol et d'une coupe pétrolière aliphatique est utilisé depuis plusieurs années dans l'industrie aéronautique nord-américaine pour le nettoyage métallique au chiffon, en remplacement du MEK très inflammable. L'odeur désagréable mentionnée par certains auteurs pourrait constituer un frein à son acceptabilité en milieu de travail.

Il existe peu de données d'exposition professionnelle au LE. On aurait mesuré en Suède des pics de concentration de 10 ppm de LE près d'un système automatisé de nettoyage en continu de pièces métalliques. Des Américains rapportent des niveaux ambiants variant de 20 à 70 ppm de LE lors de l'utilisation du solvant pur pour le dégraissage métallique sans ventilation, les niveaux diminuant à 10 à 30 ppm dans un endroit situé près d'un système d'aspiration à la source et à 6 ppm lors de l'utilisation d'un mélange de LE avec du soyate de méthyle¹⁵, un ester d'acide gras d'origine végétale utilisé également comme biodiesel. Métabolisé en acide lactique et éthanol, le LE possède un faible potentiel de toxicité systémique. Sur la base d'effets locaux sur l'épithélium nasal les Pays-Bas ont adopté une VLE de 20

mg/m³ sur 8h alors que les Suédois et les Finlandais ont une VLE de 25 mg/m³ sur 8h et 50 mg/m³ sur 15 minutes. Le LE n'a que des effets peu prononcés sur l'environnement.

Comme pour tous les solvants il faut consulter leur fiche de données de sécurité avant de les utiliser, ne pas fumer en leur présence ni exposer les solvants à des sources d'ignition, protéger ses yeux et sa peau, éviter l'électricité statique, travailler dans un endroit bien ventilé, conserver les récipients fermés et éviter de respirer les vapeurs, ne pas manger ni boire pendant l'utilisation des solvants, les éliminer en respectant les règlements locaux et ne pas mettre ces produits dans l'égout ni les déverser dans l'environnement.

Conclusion

L'utilisation des « nouveaux » solvants implique un changement de paradigme dans la mise en œuvre de telles substances en milieu de travail. Leur emploi génère moins d'émissions dans l'air des locaux de travail mais nécessite des modifications dans la façon de travailler. En utilisant les « nouveaux » solvants, on élimine des produits toxiques bien documentés mais on introduit de nouveaux dangers moins bien connus. À cet égard, l'avantage des « nouveaux » solvants vient du fait qu'il est plus facile de gérer le risque d'exposition. En effet, la maîtrise de l'exposition aux « nouveaux » solvants par voie respiratoire est facilitée par leur faible volatilité. La gestion des pollutions environnementales est également différente. Au lieu d'empêcher les vapeurs de solvant de migrer dans l'air extérieur à l'aide d'épurateurs, en utilisant les « nouveaux » solvants il est maintenant souvent nécessaire de procéder à la gestion des eaux usées et des boues résiduelles dans les opérations de nettoyage, dégraissage et de décapage. Les trois « nouveaux » solvants recommandés constituent des produits intéressants pour remplacer divers solvants traditionnels. L'intervenant qui désire s'engager dans un projet de substitution doit appliquer les règles de l'art en la matière, c'est-à-dire l'analyse de substitution (6).

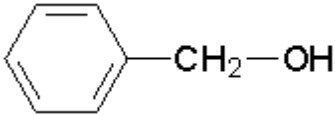
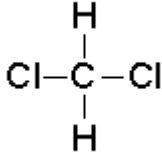
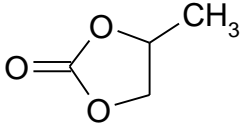
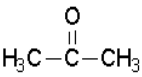
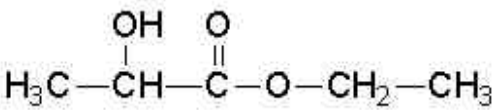
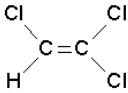
¹⁴ http://www.dynamold.com/pdf_files/DS_108.pdf

¹⁵ Numéro CAS : 67784-80-9

Références

- [1] Bégin, D.; Beaudry, C.; Gérin, M. (2005) **La substitution des solvants par le carbonate de propylène**. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (B-070), Montréal
- [2] Bégin, D.; Gérin, M. (1999) **La substitution des solvants par la N-méthyl-2-pyrrolidone**. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (Rapport B-058), Montréal
- [3] Bégin, D.; Gérin, M. (1999) **La substitution des solvants par les esters d'acides dicarboxyliques (DBE) : Adipate diméthylrique, glutarate diméthylrique, succinate diméthylrique**. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (Rapport B-056), Montréal
- [4] Bégin, D.; Heng, S.; Gérin, M. (2005) **La substitution des solvants par le lactate d'éthyle**. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (B-069), Montréal
- [5] Bégin, D.; Moumen, M.; Gérin, M. (2005) **La substitution des solvants par l'alcool benzylique**. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (B-068), Montréal
- [6] Gérin, M.; Bégin, D. (2002) *Substitution : démarche et outils*. In: **Solvants industriels - Santé, sécurité, substitution**, pp. 39-60. M. Gérin, Ed. Masson, Paris

Tableau 1
 Quelques caractéristiques des trois « nouveaux » solvants comparativement à trois solvants traditionnels

Propriété	Alcool benzylique	DCM*	Carbonate de propylène	Acétone	Lactate d'éthyle	TCE**
Famille chimique	Alcool aromatique	Hydrocarbure chloré	Carbonate d'alcoylène	Cétone	Ester hydroxylé	Hydrocarbure chloré
Formule développée						
Solubilité dans l'eau @ 25 °C	43 g/L	Insoluble	175 g/L	Complètement soluble	Complètement soluble	Insoluble
Tension de vapeur (kP) @ 25 °C	0,011	58	0,004 @ 20 °C	31	0,5	10
Point d'éclair (°C)	93	Ininflammable	108	- 20	46	Ininflammable
Odeur	Délicate, de jasmin	~ Chloroforme	Inodore	Âcre	La présence de lactides*** engendre une odeur désagréable	Éthérée
Prix**** (\$/kg)	3,20	2,02	3,25	2,05	3,70	2,23

* Dichlorométhane (chlorure de méthylène), ** Trichloréthylène, *** Nom générique des diesters cycliques des acides α -alcools comme l'acide lactique, **** Les prix se rapportent à l'achat à Montréal de fûts de 200 L.