

4

Les nouveaux solvants et les procédés de substitution

par D. Bégin, J. Lavoué, M. Gérin

■ Introduction

On entend par « nouveaux » solvants les substances ou les mélanges qui ont vu leur part de marché, en tant que solvant, croître considérablement au cours des dix dernières années, généralement sous l'influence des restrictions environnementales ou sanitaires apportées à l'utilisation des autres substances. Nous traiterons ici successivement de diverses catégories de solvants halogénés, du d-limonène, d'esters, d'hydrocarbures pétroliers, d'éthers de glycol et d'organosiloxanes. L'annexe, page 103, présente par ailleurs les principales propriétés physico-chimiques de quatorze de ces substances, selon le même modèle que celui adopté au chapitre 2 qui décrivait les grandes catégories de solvants classiques. En ce qui concerne les procédés de remplacement, autre forme de la substitution, nous n'aborderons, dans le même esprit, que les technologies les plus récentes ou appelées au plus fort développement : technologies sans nettoyage, appel à des conditions physiques particulières (chaleur, vide, rayonnements, plasma, fluides supercritiques, abrasion, liquides ioniques) et appel aux technologies basées sur les solides ou les poudres. En raison de l'importance grandissante des produits et des technologies à base d'eau (nettoyants, peintures, adhésifs), nous leur consacrerons une section spéciale même si certains sont utilisés depuis de nombreuses années. Enfin, des exemples de méthodes seront présentés, qui sans éliminer complètement les solvants dangereux, contribuent à la réduction de leur utilisation.

La description des aspects techniques, sanitaires et environnementaux des substances et des procédés abordés ici est nécessairement synthétique puisqu'elle tient compte de l'information disponible, parfois incomplète. Ce chapitre ne prétend pas à l'exhaustivité, la présentation de certaines catégories se limitant à un représentant typique; il vise plutôt à dresser un large panorama des types d'options disponibles pour la substitution. Le lecteur souhaitant des informations plus complètes ou plus détaillées pourra se référer aux notes de bas de page et à la bibliographie, notamment à quelques ouvrages cités [1-7].

■ Nouveaux solvants

● Solvants halogénés

Hydrofluoroéthers

Les hydrofluoroéthers (HFE ou Novec^{md}) ont été introduits sur le marché nord-américain au milieu des années 90 par la société 3M (St-Paul¹). Il s'agit d'éthers fluorés tels que le HFE-7100 composé de deux isomères : 40 % de 1-méthoxy-1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorobutane (n° CAS : 163702-07-6) et 60 % de 1-méthoxy-2-trifluorométhyl-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropane (n° CAS : 163702-08-7). Les HFE sont utilisés comme solvants de rechange pour les chlorofluorocarbures (CFC), les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), les hydrofluorocarbures (HFC) et les perfluorocarbures (PFC) dans les applications de nettoyage de précision pour enlever diverses salissures telles que les flux de brasage tendre, les résidus ioniques, diverses huiles et graisses et les particules fines. Les HFE purs ne possèdent pas un pouvoir de dissolution élevé, avec un indice Kauri-butanol (K_b) de l'ordre de 10. C'est la raison pour laquelle ils sont combinés avec des solvants plus puissants tels que le trans-1,2-dichloréthylène (n° CAS : 156-60-5), l'éthanol ou l'isopropanol avec lesquels ils forment des azéotropes. Les HFE sont surtout employés pour le dégraissage en phase vapeur.

Les études expérimentales chez l'animal, commanditées par l'entreprise privée, indiquent que le HFE-7100 est très peu toxique par la voie pulmonaire, peu irritant pour les yeux et la peau, peu absorbé par cette dernière, non sensibilisant et non mutagène. L'*American industrial hygiene association* (AIHA) propose une valeur limite d'exposition professionnelle égale à 750 ppm de HFE-7100 sur 8 heures. Cette valeur est dérivée d'une étude subchronique par inhalation chez le rat où le NOEL était égal à 7 500 ppm pour les effets suivants : augmentation du poids relatif du foie, de l'activité de la palmitoyl CoA oxydase (un indice du potentiel de prolifération des peroxysomes), du poids de la rate et des reins chez les rats mâles ainsi qu'une légère hypertrophie des hépatocytes centrolobulaires chez les deux sexes [8].

D'une manière générale les HFE sont ininflammables. Ils ont un potentiel de déplétion de la couche d'ozone stratosphérique (PDO) nul. Ils possèdent un certain potentiel de réchauffement global (PRG). À titre d'exemple, le PRG du HFE-7100 est égal à 390 sur un horizon de 100 ans [9]. Les HFE ont un potentiel de formation d'ozone urbain ou troposphérique (PFO) négligeable [10].

Hydrofluorocarbures

Les HFC sont des hydrocarbures aliphatiques dont une partie des atomes d'hydrogène a été remplacée par des atomes de fluor. Ils ne contiennent donc pas d'atome de chlore, à la différence des HCFC décrits ci-après, ce qui les rend inactifs pour la couche d'ozone stratosphérique. La société DuPont (Wilmington, DE) propose le *Vertrel XF*, constitué de HFC-4310mee (2,3-dihydrodécfluoropentane), comme solvant². Son pouvoir de dissolution étant faible (K_b de 9), on le combine avec divers solvants plus puissants comme le méthanol, l'éthanol, le trans-1,2-dichloréthylène et le cyclopentane avec lesquels il forme des azéotropes. Le mélange contenant du trans-1,2-dichloréthylène contient un faible pourcentage de nitrométhane agissant comme stabilisant [11]. Ces divers mélanges sont surtout utilisés pour le dégraissage en phase vapeur, quoique certaines combinaisons avec de l'acétone puissent servir au nettoyage au chiffon. Comme les HFE, les HFC peuvent remplacer les CFC, les HCFC et les PFC pour diverses applications de nettoyage, rinçage et séchage de précision.

1. <http://www.3m.com>

2. <http://www.dupont.com/vertrel/>

Malley et coll. ont exposé des rats par inhalation aux concentrations suivantes de HFC-4310mee à raison de 6 heures par jour et 5 jours par semaine pendant 13 semaines : 0, 500, 2 000, 3 500 ppm. De courtes expositions ont également été étudiées aux concentrations suivantes afin de déterminer le NOEL pour les effets convulsifs : 1 000, 1 500, 2 500, 3 000 ppm. Le NOEL pour les convulsions était de 1 000 ppm. L'activité motrice des animaux était réduite et des anomalies dans l'analyse d'urine et l'albumine sérique ont été notées à la plus forte concentration. Le poids des fœtus était diminué à la plus forte concentration mais en présence de toxicité maternelle [12]. L'agence de protection de l'environnement des États-Unis (USEPA) rapporte que le HFC-4310mee provoque des effets sur le système nerveux central à des doses relativement faibles mais que ces effets sont réversibles [13]. Le HFC-4310mee est un irritant léger pour la peau et les yeux. Le fabricant DuPont recommande une valeur limite d'exposition professionnelle pour ce produit égale à une concentration moyenne de 200 ppm sur 8 à 12 heures ainsi qu'une valeur plafond de 400 ppm [14]. La logique menant à cette recommandation n'est cependant pas rapportée. Le produit est ininflammable et a un PDO nul. Sur un horizon de 100 ans, son PRG est égal à 1 600 [13], ce qui en fait un puissant gaz à effet de serre. Il possède un PFO négligeable [15].

Hydrochlorofluorocarbures

Les HCFC sont des hydrocarbures aliphatiques dans lesquels certains atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de chlore et de fluor. On peut également les présenter comme des CFC ayant perdu au moins un atome d'halogène au profit d'un hydrogène. Ce remplacement correspond à une diminution de la durée de vie atmosphérique et donc du PDO, et explique le développement historique des HCFC comme substituts aux CFC. Cependant les HCFC restent à divers degrés des substances appauvrissant la couche d'ozone stratosphérique (SACO) qui, de plus, contribuent au réchauffement global. Ils sont l'objet de restrictions grandissantes impliquant leur élimination au plus tard dans les 20 ou 30 prochaines années, souvent bien avant selon les utilisations et les juridictions¹. Leur coût généralement élevé, de deux à cinq fois plus cher que les CFC, tend également à restreindre leur utilisation en dehors d'applications de haute technologie.

Les propriétés toxicologiques et environnementales de plusieurs HCFC ont fait l'objet de diverses revues [17-19]. Parmi les HCFC utilisés ou proposés commercialement comme solvants on retrouve notamment le HCFC-123, le HCFC-141b et le HCFC-225. Le HCFC-123, ou 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoréthane, bien que liquide à la température de la pièce, est en fait surtout utilisé comme réfrigérant. C'est un hépatotoxique chronique chez l'animal qui a également fait l'objet de rapports d'hépatotoxicité humaine suite à des expositions professionnelles à des niveaux élevés [20]. Il est également associé au développement de tumeurs bénignes des testicules, du pancréas et du foie par inhalation chez le rat [19].

Le HCFC-141b, ou 1,1-dichloro-1-fluoréthane, peut remplacer le CFC-113 pour le nettoyage en électronique et en instruments de précision. La dépression du système nerveux central à forte concentration est le seul effet aigu observé chez le rat. Une étude de toxicité chronique a mis en évidence une augmentation de tumeurs bénignes du testicule chez le rat fortement exposé. Ces tumeurs seraient cependant non pertinentes pour l'évaluation du risque toxique chez l'homme [17]. L'AIHA recommande une valeur limite d'exposition professionnelle sur 8 heures de 500 ppm (2 370 mg/m³). Cette valeur est basée sur des études négatives non publiées de tératogénicité chez la lapine et la rate où les auteurs avaient également rapporté

1. Dans l'Union européenne, l'utilisation des HCFC est interdite dans tous les usages de solvants, à l'exception du nettoyage de précision de composants électriques ou autres, dans les applications aérospatiales et aéronautique pour lequel l'interdiction entre en vigueur le 31 décembre 2008 [16].

divers symptômes mineurs tels qu'une diminution de la prise de poids ou la dépression du système nerveux central à de fortes doses [21]. Le PDO du HCFC-141b de 0,10-0,12 est relativement élevé puisqu'il est très proche de celui du 1,1,1-trichloroéthane (0,12) qui lui est banni [19]. En vertu du Règlement sur les substances appauvrissant la couche d'ozone, un produit contenant du HCFC-141b peut quand même être utilisé au Canada jusqu'en 2010 pour les opérations de nettoyage manuel, avec une réduction de 35 % à partir de 2004 [22]. En outre le produit est banni aux États-Unis à partir du 1^{er} janvier 2003 [23]. Ces considérations environnementales ont conduit Mirza et coll. à rejeter un solvant contenant du HCFC-141b, bien que performant techniquement, comme substitut du trichloréthylène en tant que détachant dans l'industrie textile [24].

Le HCFC-225 est un mélange des deux isomères suivants : 3,3-dichloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropane (HCFC-225ca, 40 à 50 %) et 1,3-dichloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropane (HCFC-225cb, 50 à 60 %). Comme les HFE et HFC, il est utilisé, surtout en phase vapeur, pour le nettoyage de précision, le défluxage et le séchage¹. Le HCFC-225 possède un pouvoir de dissolution plus élevé (K_D de 31) que ceux des HFE et des HFC. Pour le nettoyage de salissures qui nécessitent un solvant encore plus agressif, le HCFC-225 est combiné au trans-1,2-dichloréthylène et à l'éthanol.

Brock et coll. ont rapporté chez le rat des effets toxiques sur le foie, notamment des indices de prolifération des peroxyosomes, l'isomère HCFC-225ca étant le plus toxique des deux isomères étudiés. Les isomères possèdent une toxicité aiguë faible par inhalation chez ce rongeur et sont des sensibilisateurs cardiaques légers chez le chien. Les deux isomères sont clastogènes dans des essais d'aberration chromosomique avec des lymphocytes humains [25]. Le fabricant *Asahi Glass Company* (Tokyo) propose une valeur limite d'exposition professionnelle de 25 ppm sur 8 heures pour le HCFC-225ca et de 250 ppm sur 8 heures pour le HCFC-225cb. Il propose aussi une valeur de 50 ppm sur 8 heures pour le mélange des deux isomères dans les proportions indiquées plus haut [26]. La logique menant à ces recommandations n'est pas rapportée.

Le PRG du HCFC-225ca est égal à 180 alors que celui du HCFC-225cb est de 620. Le PDO du HCFCca est égal à 0,025 alors que celui du HCFC-225cb est de 0,033². Le USEPA accepte l'utilisation des isomères HCFC-225 pour remplacer le CFC-113 et le TCA dans les solvants pour aérosols en vertu de son programme SNAP³ découlant du *Clean Air Act* [27]. Toutefois, comme pour les autres HCFC, de fortes restrictions s'appliqueront à leur fabrication, leur importation, leur exportation et leur utilisation dans les pays développés à partir de 2015 et une élimination complète est prévue pour 2030⁴. Le HCFC-225 a un PFO négligeable [15].

Parachlorotrifluorométhylbenzène

Le parachlorotrifluorométhylbenzène (PCBTF, n° CAS : 98-56-6) est un hydrocarbure aromatique chloré et fluoré qui a été proposé depuis 1994 par la société *Occidental Chemical Corporation* (OxyChem, Dallas) comme solvant de dégraissage et de formulation de peinture⁵. Ce solvant ne doit pas être utilisé dans les appareils de dégraissage en phase vapeur traditionnels en raison de son point d'éclair égal à 47 °C et de son point d'ébullition égal à 139 °C [29]. Il peut cependant être utilisé dans un appareil de dégraissage à froid et accessoirement couplé à un système de recyclage du solvant par distillation sous vide tel que ceux proposés par la société *SystemOne Tech-*

1. <http://www.ak-225.com>

2. <http://www.epa.gov/spdpublic/ods2.html>

3. *Significant New Alternatives Policy*.

4. Protocole de Montréal relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone (1987) tel qu'amendé à Londres en 1990, à Copenhague en 1992 et à Vienne en 1995. Voir : http://www.unep.org/ozone/mont_t_fr.shtml

5. OxyChem a décidé récemment de ne plus fabriquer le PCBTF mais d'autres fabricants existent [28]

nologies (Miami)¹. On propose également son utilisation dans la formulation de peintures [30].

Dans une étude de toxicité subchronique chez le rat, Newton et coll. ont rapporté un effet toxique du PCBTF sur le foie (hypertrophie des hépatocytes). Le NOEL était égal à 51 ppm pour cet effet [31]. OxyChem recommande une valeur limite d'exposition professionnelle de 25 ppm sur 8 heures pour ce solvant halogéné, sans toutefois préciser la base sur laquelle cette valeur est proposée [32].

Le PCBTF a un PFO négligeable [33]. En vertu de son programme SNAP, le USEPA accepte le PCBTF comme solvant de remplacement des SACO, notamment pour le nettoyage de surfaces métalliques, de circuits électroniques et dans les aérosols [34].

1-bromopropane

Le 1-bromopropane (1-BP) [35], appelé aussi bromure de propyle, est un liquide incolore et volatil d'odeur pénétrante. Il est utilisé comme agent de synthèse pour une variété de produits industriels. Il est également promu et utilisé comme substitut de solvants qui détruisent la couche d'ozone, notamment pour le dégraissage en phase vapeur de pièces métalliques, pour le nettoyage de circuits imprimés et dans la formulation d'adhésifs. Pour les opérations de dégraissage en phase vapeur les niveaux d'exposition professionnelle sont généralement inférieurs à 20 ppm (100 mg/m³) tandis qu'ils peuvent largement dépasser 100 ppm (500 mg/m³) lors de la pulvérisation d'adhésifs.

Chez le rat, le 1-BP est excrété en majeure partie inchangé dans l'air expiré. Il est également métabolisé dans le foie en acide propionique et, suite à la conjugaison avec le glutathion, en divers acides mercapturiques. Ces métabolites sont excrétés, avec l'ion bromure, par voie urinaire. Il n'y a pas d'étude systématique des effets toxiques du 1-BP chez l'homme. La littérature rapporte cependant chez des travailleurs exposés quelques cas d'irritation des yeux, de la gorge, de la peau ainsi que des effets neurotoxiques, y compris un cas de neuropathie périphérique. Chez l'animal, le 1-BP est un irritant de la peau et des yeux et provoque par inhalation subchronique chez le rat des effets sur le foie, le système nerveux central et périphérique, le sang et le système reproducteur mâle, à des concentrations débutant à 200 ou 300 ppm pour certains effets mais généralement supérieures à 1 000 ppm. Il n'y a pas d'étude sur la cancérogénicité du 1-BP ni sur ses effets sur le développement. Cependant, un des intermédiaires métaboliques du 1-BP chez le rat est l'oxyde de propylène, mutagène et cancérogène chez l'animal. Il n'existe pas de valeur limite d'exposition légale pour le 1-BP. Les fabricants recommandent des normes sur 8 heures de 3, 10, 25, 50 ou 100 ppm.

Dans l'environnement général le produit se retrouve principalement sous forme gazeuse dans l'air ambiant extérieur où il se dégrade en moins de 2 semaines. Il participe à la formation d'ozone troposphérique (smog photochimique) et au réchauffement global. Son PDO, jugé initialement comme faible, reste controversé dans la mesure où il serait beaucoup plus élevé sous les tropiques que dans les pays nordiques [36].

En l'état des connaissances, il apparaît prématuré de recommander l'utilisation de ce solvant, à cause notamment de ses effets neurotoxiques et reprotoxiques soupçonnés ainsi que de son effet potentiel sur la couche d'ozone. Sur la base de données expérimentales portant sur les anomalies de la reproduction, le produit est classé dans les substances toxiques pour la reproduction par l'Union européenne.

1. <http://www.systemonetechnologies.com/>

• Hydrocarbures pétroliers

Pour répondre à des préoccupations de santé, de sécurité et d'environnement, les sociétés pétrolières fournissent de « nouveaux » mélanges complexes d'hydrocarbures aliphatiques que l'on peut substituer dans de nombreuses applications aux hydrocarbures traditionnels simples ou complexes (cf. chapitre 2). Ces mélanges sont souvent plus homogènes chimiquement (p. ex. isoparaffines ou cycloparaffines ou paraffines normales), avec des gammes étroites de point d'ébullition (pour faciliter un séchage rapide), des points d'éclair souvent plus élevés, et l'absence d'impuretés de type aromatique ou oléfinique. Certains de ces produits sont présentés comme « synthétiques » ce qui revient seulement à dire que les fractions pétrolières ont fait l'objet de traitements chimiques poussés [37]. Les mélanges d'hydrocarbures isoparaffiniques (p. ex. la série *Isopar* de ExxonMobil) sont très peu odoriférants. Ils sont utilisés dans les dégraissants de surfaces métalliques, souvent en combinaisons avec des solvants oxygénés ou autres. Les solvants de la série alicyclique (p. ex. *Cypar* de Shell) ont un pouvoir solvant supérieur à ceux de la série isoparaffinique. La société ExxonMobil propose sa gamme de nettoyants aliphatiques *Actrel* pour le nettoyage de surfaces métalliques. Il s'agit d'hydrocarbures hydrotraités, combustibles, utilisables à froid ou à des températures se situant à 15 °C en deçà de leur point d'éclair, dans des appareils antidéflagrants spécialement conçus [38]. À titre d'exemple le nettoyant *Actrel 1138L*¹ possède une gamme de points d'ébullition se situant entre 157 °C et 177 °C alors que son point d'éclair est égal à 42 °C [39].

En dehors des fiches signalétiques des fabricants, il existe peu de données toxicologiques sur les mélanges d'hydrocarbures pétroliers. Par exemple, Niemeier indique n'avoir pas trouvé de données toxicologiques sur les mélanges d'hydrocarbures hydrotraités légers [40]. La fiche signalétique du dégraissant *Actrel 1138L* indique que ce solvant possède une DL₅₀ excédant 5 g/kg par voie orale chez le rat [39]. D'après la classification proposée par Lauwerys, ce produit serait ainsi « pratiquement non toxique » (toxicité aiguë) [41]. Il est moins toxique que la classe 5 (la moins toxique) du système d'harmonisation internationale pour la classification des substances chimiques de l'OCDE [42]. Le fabricant de l'*Actrel 1138L* indique qu'à forte concentration (> 1 000 ppm), ce solvant peut irriter les yeux et les voies respiratoires et causer des céphalées, des étourdissements, une anesthésie, une somnolence, un évanouissement et d'autres effets sur le système nerveux central incluant la mort. Un contact cutané fréquent ou prolongé peut provoquer une dermatite. Le fabricant propose une valeur limite d'exposition professionnelle (8 heures) de 1 200 mg/m³ (213 ppm) d'hydrocarbures totaux [39]. En général, par ailleurs, les solvants pétroliers causent des irritations cutanées, respiratoires et oculaires et des effets sur le système nerveux. Il y a peu de données sur leur cancérogénicité et celle-ci a été évaluée comme groupe 3 (non classable) en 1989 par le Centre international de recherche sur le cancer [43].

Aucune donnée écotoxicologique n'a été identifiée dans la littérature concernant la gamme de produits *Actrel* en particulier. En général, il est cependant reconnu que la toxicité aquatique est plus grande pour les mélanges pétroliers riches en aromatiques et que les hydrocarbures à chaîne droite sont plus facilement biodégradables que les ramifiés ou les cycliques. On peut affirmer que ces produits ont un PDO nul, que leur PRG est probablement négligeable mais qu'ils peuvent contribuer à la formation d'ozone troposphérique dans la mesure de leur contenu en aromatiques et en oléfines [5].

1. N° CAS 64742-47-8, hydrocarbures en C₉-C₁₆.

● Esters

Plusieurs esters sont proposés par leurs fabricants comme solvants respectueux de l'environnement et peu toxiques pour les travailleurs. Le lactate d'éthyle, les esters d'acides dicarboxyliques et les esters dérivés d'acides gras d'huiles végétales sont des exemples d'esters d'implantation récente.

Lactate d'éthyle

Fabriqué à partir de la fermentation du sucre, le lactate d'éthyle¹ est un solvant combustible faiblement volatil, soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Il est utilisé à froid notamment comme nettoyant et dégraissant d'objets métalliques. Trychta et coll. ont testé ce solvant dans un atelier d'usinage de pièces métalliques. Ses performances de nettoyage ont été jugées supérieures à celles de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques traditionnels employés dans des appareils de dégraissage Safety-Kleen² [44]. Hill et Carter ont également utilisé avec succès le lactate d'éthyle dans un appareil de dégraissage aux ultrasons pour nettoyer des pièces métalliques souillées de diverses salissures [45].

Le lactate d'éthyle est approuvé comme additif alimentaire par la Food and Drug Administration (FDA)³. L'effet critique pour l'exposition professionnelle est l'irritation des muqueuses [46]. La Suède a promulgué sur cette base une valeur limite d'exposition professionnelle de 5 ppm ou 25 mg/m³ (8 heures) et de 10 ppm ou 50 mg/m³ (15 minutes)⁴.

Ne contenant pas d'halogène, le lactate d'éthyle n'a pas de PDO. Il ne contribue pas au réchauffement global [45]. Le lactate d'éthyle a un PFO faible, égal à 0,03⁵. Il est considéré comme « facilement biodégradable » en vertu des critères de l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) [47, 48].

Esters d'acides dicarboxyliques

Les esters d'acides dicarboxyliques [49], connus également sous le sigle DBE d'après l'anglais *dibasic esters*, regroupent l'adipate diméthylque, le glutarate diméthylque et le succinate diméthylque. Ces liquides peu volatils, à point d'ébullition élevé (autour de 200 °C), sont des sous-produits de la synthèse du nylon. On les retrouve généralement sous forme d'un mélange des trois composés. Ils sont utilisés notamment dans des préparations de produits décapants, dans des produits de nettoyage de l'équipement de fabrication d'objets en polyester stratifié ou en polyuréthane, dans l'industrie électronique et dans la formulation de peintures. Leur utilisation comme nettoyeurs ou décapants peut impliquer des changements dans les méthodes de travail, notamment une durée plus longue d'application que les solvants volatils habituels.

Les points d'éclair élevés (autour de 100 °C) de ces esters en font des solvants peu inflammables. Les principaux effets toxiques rapportés chez l'animal portent sur des lésions nasales par inhalation observées chez le rat (NOEL de 20 mg/m³ pour 13 semaines). Le potentiel foetotoxique et tératogène a fait l'objet de deux études qui ne permettent pas de se prononcer définitivement. Une étude indique l'absence de reprotoxicité chez le rat. Une vision brouillée serait associée chez l'homme à un niveau excessif d'exposition aux DBE. Sur la base de cet effet, le fabricant DuPont (Wilmington) propose une valeur limite d'exposition sur 8 heures de 1,5 ppm

1. N° CAS : 97-64-3.

2. http://www.safety-kleen.com/services/parts_clean.htm

3. US Food and Drug Administration; *US Code of Federal Regulations*, Title 21 *Food and Drugs*, Chapter I, § 172.515 *Synthetic flavoring substances and adjuvants*.

4. http://www.av.se/regler/afs/2000_03.pdf

5. <http://solvdb.ncms.org/>

(10 mg/m³) pour les DBE totaux. Un document suédois de référence indique qu'en raison du manque de données toxicologiques il n'est pas possible de se prononcer sur l'effet critique devant faire l'objet d'une valeur limite d'exposition professionnelle [50].

Les DBE sont « facilement biodégradables » en vertu des critères de l'OCDE. Ils ne sont pas considérés comme des SACO. Leur PRG est nul et leur PDO est faible, étant égal à 0,05¹. Leur faible tension de vapeur minimise leur impact potentiel sur la génération de smog photo-oxydant.

Nettoyants végétaux

Les nettoyants à base végétale sont des esters fabriqués à partir d'acides gras dérivés d'huiles de plantes oléagineuses telles que le soja et le colza². Ces nettoyants sont utilisés dans les imprimeries pour le nettoyage des presses offset en remplacement des solvants traditionnels [51]. Ces produits ont été développés à l'origine au Danemark et disséminés dans une douzaine de pays à l'occasion du projet européen *SubsPrint*³ [52]. Les nettoyants végétaux commencent également à être utilisés dans d'autres secteurs industriels (p. ex. carrosserie d'autocars, instruments de laboratoire, entretien mécanique). Un autre projet européen dont l'acronyme est *VOFAPro*⁴ visait d'ailleurs à promouvoir leur utilisation et la recherche dans ce domaine⁵.

Les esters méthyliques d'acides gras sont relativement atoxiques ou tout au plus légèrement toxiques en administration aiguë par voie orale chez l'animal. Ils sont peu irritants pour la peau et les yeux et ne sont pas allergènes. Des études, critiquées pour leurs déficiences méthodologiques, auraient démontré un potentiel cancérogène pour certains congénères. Les esters méthyliques d'acides gras ne seraient cependant pas mutagènes [53]. Ils ne sont pas volatils, de sorte que l'exposition professionnelle est essentiellement de nature cutanée. La formation des travailleurs est essentielle à la bonne utilisation des nettoyants végétaux. Il faut notamment prévenir les chutes qui pourraient survenir en raison de planchers rendus glissants par leur présence [54].

N'étant pas volatils, les nettoyants végétaux ne contribuent pas à la production de smog photochimique. Ce type de nettoyant ne contient pas de SACO et ne contribue pas au réchauffement global. Leur fabrication à partir de ressources renouvelables leur confère un avantage écologique [55].

• Éthers de glycol dérivés du propylène glycol

Les éthers de glycols dérivés du propylène glycol font partie de la famille des éthers de glycol décrits au chapitre 2. Ainsi, à l'instar de leurs homologues dérivés de l'éthylène glycol, ils possèdent un caractère amphiphile qui leur confère un fort pouvoir solvant pour de nombreuses substances, polaires comme apolaires. Cragg et Boatman rapportent à ce sujet que les éthers méthyliques et éthyliques du propylène glycol sont solubles dans l'eau alors que les éthers butyliques, moins hydrosolubles, solubilisent une gamme plus large de composés organiques. Les auteurs mentionnent

1. <http://solvdb.ncms.org>

2. Exemples de n° CAS : 67784-80-9 (ester méthylique d'huile de soja), 68937-84-8 (esters méthyliques d'acides gras en C₁₂-C₁₈).

3. <http://www.rz.uni-hamburg.de/kooperationsstelle-hh/content/arbeitsgebiete/ersatzstoffe/praxis/subsprint/uk/welcome.html>

4. *Vegetable Oils and their Fatty Acid Esters as Substitutes for Organic Solvents in Industrial Processes* (huiles végétales et leurs esters d'acides gras utilisés comme produits de remplacement pour les solvants organiques dans les procédés industriels)

5. <http://www.rz.uni-hamburg.de/kooperationsstelle-hh/content-engl/arbeitsgebiete/ersatzstoffe/praxis/vofapro/setvofapro.htm>

également l'utilisation des éthers du di- et du tripropylène glycol dans les fluides hydrauliques, notamment dans les liquides de frein. Les éthers de glycol propyléniques sont principalement synthétisés par réaction d'un alcool sur l'oxyde de propylène. Lors de cette réaction, deux isomères peuvent se former (cf. chapitre 2) : l'isomère alpha (dont la fonction alcool est secondaire) et l'isomère bêta (dont la fonction alcool est primaire). L'isomère alpha est thermodynamiquement favorisé lors de la réaction et quelques manipulations chimiques supplémentaires permettent d'obtenir des produits contenant plus de 99 % de cet isomère. De nombreux isomères sont formés lors de la synthèse des éthers du di- et du tripropylène glycol, mais l'alkylation a aussi préférentiellement lieu sur la fonction alcool primaire [56].

La tendance actuelle à remplacer les éthers de glycols de la série éthylénique par ceux de la série propylénique est motivée par des considérations de nature toxicologique. En effet, il est aujourd'hui bien documenté que les éthers de glycol dérivés de l'éthylène glycol possèdent un potentiel toxique significatif, observé à la fois chez l'homme et chez l'animal [57].

Comme la plupart des solvants, les éthers de glycol sont des irritants cutanés, oculaires et des voies respiratoires. Ce potentiel varie évidemment en fonction des différents composés considérés; les éthers esters sont notamment moins irritants que les éthers correspondants. Bien que certains éthers de glycol ne possèdent pas de potentiel d'irritation aigu, l'Inserm souligne que tous sont susceptibles de causer des dermatites en cas d'exposition prolongée. Les éthers de glycol n'ont pas démontré d'effet allergène d'après les études disponibles. Peu de produits ont cependant été évalués [57].

Les éthers de glycols sont facilement absorbés par voie cutanée, orale et pulmonaire, l'absorption étant favorisée par la dilution des composés dans l'eau, les alcools ou d'autres solvants organiques. On peut distinguer deux voies métaboliques principales qui expliquent en grande partie la différence de toxicité entre les éthers de la série éthylénique et ceux de la série propylénique. Les éthers de glycol dérivés de l'éthylène glycol et ceux dérivés du propylène glycol dont la fonction alcool est primaire (isomère bêta) subissent une attaque enzymatique sur leur fonction alcool qui va donner lieu à la formation d'alkoxyacétaldéhydes et d'acides alkoxyacétiques. Certains de ces métabolites ont été identifiés comme étant à l'origine des effets des éthers de glycol sur la fertilité et le développement. Les éthers de glycol dérivés du propylène glycol possédant une fonction alcool secondaire subissent dans l'organisme une dé-alkylation pour redonner le propylène glycol qui est ensuite métabolisé en dioxyde de carbone par oxydations successives. Les voies métaboliques des éthers esters de glycol sont similaires à celles des éthers puisqu'ils sont rapidement hydrolysés dans l'organisme pour redonner les éthers de glycol correspondants [57].

Les valeurs de DL_{50} des éthers de glycol varient de quelques centaines à quelques milliers de mg/kg de poids corporel suivant les espèces et les voies d'administration. Elles sont les plus élevées pour les composés dérivés du propylène glycol. À titre d'illustration la DL_{50} de l'éther monobutylique de l'éthylène glycol par voie orale chez le lapin est de 320 mg/kg alors que celle du 1-méthoxy-2-propanol est, pour la même voie et chez la même espèce, de 5 700 mg/kg [57].

Les effets systémiques critiques des éthers de glycol chez l'animal sont de nature hémolytique et néphropathique. Seuls certains éthers de glycol éthyléniques sont toxiques pour le système sanguin. La sévérité des effets sur les reins est variable en fonction des composés et l'on peut dégager une tendance selon laquelle les effets délétères diminuent lorsque l'on passe des composés dérivés de l'éthylène glycol à ceux dérivés du propylène glycol, et lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente [57].

Les études animales ont largement démontré les effets délétères des éthers de glycols sur le système reproducteur et le développement. De plus, plusieurs études épidémiologiques suggèrent fortement l'existence d'une relation causale entre l'exposition à certains éthers de glycol et l'infertilité masculine, et de façon plus

mitigée avec l'infertilité féminine. Des augmentations de risque d'avortement spontané et de malformation seraient également attribuables à l'exposition aux éthers de glycol, mais de façon moins convaincante. Seuls les éthers de glycol dérivés du propylène glycol dont la fonction alcool est secondaire ne sont pas soupçonnés d'exercer des effets sur le système reproducteur ou le développement, ce qui est en accord avec leur voie métabolique distincte [57].

À l'exception des composés dérivés du propylène glycol et de fonction alcool secondaire, et bien que tous les composés connus n'aient pas été testés, il est possible de considérer les éthers de glycol comme possédant un potentiel génotoxique *in vivo* et *in vitro*, d'intensité variable suivant le composé. Seul un éther de glycol, l'éther monobutylique de l'éthylène glycol, ou 2-butoxyéthanol, a démontré des propriétés cancérigènes chez la souris [57].

À titre d'illustration, le tableau 4.1 présente des valeurs de NOAEC et LOAEC d'éthers de glycol dérivés de l'éthylène glycol et du propylène glycol pour plusieurs effets toxiques.

Bien que les éthers de glycol possèdent un fort potentiel de contamination de l'environnement, notamment en raison des procédés dans lesquels ils sont employés et de leurs caractéristiques physico-chimiques, Devillers et coll. indiquent qu'ils ont été fort peu étudiés dans ce domaine. De plus, les données disponibles concernent principalement les composés de la série éthylénique. D'après leur caractère hydrosoluble et leur faible volatilité, les éthers de glycol seront principalement distribués dans le compartiment aquatique, dans lequel leur potentiel de bioconcentration est jugé limité. Les éthers de glycols sont pour la plupart facilement biodégradables en milieu aérobie mais ne seront pas biodégradés en milieu anaérobie. Devillers et coll. indiquent que ces composés peuvent être considérés comme pratiquement non toxiques pour le milieu aquatique. À titre d'illustration les DL_{50} 96 heures pour le crapet arlequin (un poisson d'eau douce) sont de 160, 1 300, > 10 000 et 21 400 mg/L pour l'acétate de méthoxypropanol, le butoxyéthanol, le méthoxyéthanol et l'éther éthylénique du diéthyléneglycol respectivement [58]. Les experts de l'Inserm soulignent cependant que les effets à long terme des éthers de glycol sur le milieu aquatique ne sont pas documentés et que des incertitudes demeurent quant à de possibles effets sur la reproduction au vu des résultats disponibles chez les mammifères [57]. Les éthers de glycol ne participent pas à la déplétion de la couche d'ozone et leur PRG est négligeable. Ces composés sont cependant des COV susceptibles à ce titre de favoriser la formation d'ozone troposphérique. À titre d'illustration, le PFO du 1-méthoxy-2-propanol est de 0,39¹.

● Organosiloxanes

Les organosiloxanes sont des composés contenant des atomes de silicium, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène. Ils sont connus en industrie, surtout sous la forme de polymères (silicones), notamment pour leur stabilité thermique et leurs propriétés élastiques et anti-adhésives. Le début des années 90 a vu apparaître des organosiloxanes de faible poids moléculaire, utilisables comme solvants dans le nettoyage de précision et en électronique [59]. La société *Dow Corning* (Midland) propose trois grades d'organosiloxanes méthyliques linéaires de base comportant 2, 3 et 4 unités - $(CH_3)_2Si-O-$ (hexaméthylidisiloxane, octaméthyltrisiloxane et décaméthyltétrasiloxane). Les organosiloxanes peuvent être mélangés à d'autres solvants pour former des azéotropes. Ainsi le mélange composé d'hexaméthylidisiloxane et de 1-méthoxy-2-propanol est proposé pour le nettoyage de flux à base de colophane et autres salissures ioniques dans la fabrication de circuits électroniques [60, 61].

1. <http://solvdb.ncms.org/>

Tableau 4.1 - Concentrations toxiques de quelques éthers de glycols par inhalation (ppm)

	Paramètre	Méthoxypropanol (isomère alpha)	Méthoxypropanol (isomère bêta)	Méthoxyéthanol	Éthoxyéthanol
Effets tératogènes	NOAEL	3 000	145	10	50
	LOAEL	Pas d'effet observé	225	50	175
Foetotoxicité	NOAEL	1 000	145	10	10
	LOAEL	3 000	225	50	50
Effets testiculaires	NOAEL	3 000	560	30	100
	LOAEL	Pas d'effet observé	2 800	100	400
Effets hémolytiques	NOAEL	3 000	2 800	30	100
	LOAEL	Pas d'effet observé	Pas d'effet observé	100	370

* tiré de Cragg et Boatman [56] avec la permission de John Wiley & Sons, New York.

L'hexaméthylidisiloxane et l'octaméthyltrisiloxane sont inflammables alors que le décāméthyltétrasiloxane est combustible¹. Sax et Lewis rapportent une DL₅₀ de 4 500 mg/kg pour l'hexaméthylidisiloxane chez la souris par voie intrapéritonéale, ce qui en ferait une substance légèrement toxique en administration aiguë [63]. Il a été démontré que cet organosiloxane est légèrement irritant sur la peau de lapin [64]. Les autres organosiloxanes ne seraient cependant pas des irritants cutanés chez l'homme, le lapin et le cobaye. Les organosiloxanes seraient irritants pour les yeux chez l'homme [65]. Des données limitées par voie orale, cutanée et respiratoire n'auraient pas démontré de reprotoxicité chez le rat et le lapin [65, 66]. Isquith et coll. ont démontré que l'hexaméthylidisiloxane n'était pas clastogène dans des essais *in vitro* [67]. Les organosiloxanes ne seraient pas cancérogènes d'après des études limitées de toxicité chronique chez des rongeurs [65]. *Dow Corning* propose une valeur limite d'exposition professionnelle de 200 ppm (8 heures) pour ses trois organosiloxanes [68].

Les organosiloxanes n'ont pas d'impact sur la couche d'ozone stratosphérique et leur contribution au réchauffement global est négligeable [68]. Ils ont été jugés acceptables par l'USEPA, en vertu de son programme SNAP, comme substitués des SACO dans le nettoyage métallique, le nettoyage de précision et en électronique [69]. Les organosiloxanes contribuent de façon négligeable à la production d'ozone troposphérique [33].

• Diméthylsulfoxyde

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) [70] est un liquide combustible, très polaire, peu volatil, soluble à la fois dans l'eau et la plupart des solvants organiques. Il solubilise de nombreuses substances organiques et certains composés inorganiques. Le DMSO est utilisé industriellement comme solvant réactionnel, de polymérisation et d'extraction, particulièrement dans l'industrie pharmaceutique. Il est également employé dans le décapage de résines, dans la fabrication de circuits imprimés et le décapage de peintures. Le DMSO est employé pour ses propriétés thérapeutiques dans diverses applications médicales, paramédicales et vétérinaires.

Le DMSO est combustible mais non inflammable. Le produit pénètre facilement et rapidement la peau. Il se distribue dans l'ensemble des compartiments biologiques, est oxydé partiellement en diméthylsulfone, excrété principalement dans l'urine avec le DMSO inchangé et est réduit en partie en diméthylsulfane, d'odeur alliagée, que l'on retrouve notamment dans l'air exhalé. Le DMSO facilite grandement l'absorption d'autres substances. Il peut être considéré relativement atoxique en administration aiguë. Chez l'homme l'exposition cutanée à du DMSO concentré peut provoquer une irritation locale avec desquamation, érythème et prurit. Des effets hépatiques, rénaux, hémolytiques et neurotoxiques ne sont observés chez l'homme ou l'animal qu'à de fortes doses. Le DMSO semble exercer une activité mutagène faible; les données disponibles n'indiquent pas d'effet cancérogène mais ne permettent pas de conclure sur le sujet. Chez l'animal, le DMSO semble peu toxique pour l'embryon ou le système reproducteur et n'être pas tératogène aux doses non toxiques pour la mère. Les données d'exposition professionnelle au DMSO sont pratiquement inexistantes. La prévention en milieu de travail portera principalement sur la protection cutanée. La Suisse, la Suède et l'Allemagne ont une valeur limite d'exposition professionnelle sur 8 heures de 50 ppm.

1. Rappelons que dans la réglementation canadienne les liquides dont le point d'éclair est inférieur à 37,8 °C sont considérés inflammables alors que ceux dont le point d'éclair est supérieur à 37,8 °C mais inférieur à 93,3 °C sont considérés combustibles [62].

Le DMSO est recyclable par distillation sous pression réduite. Dans l'environnement le DMSO se retrouve principalement dans les eaux. Il est généralement considéré comme peu biodégradable mais peu toxique pour les écosystèmes. Il n'affecte pas la couche d'ozone stratosphérique, ne participe pas au réchauffement global et peu à la génération de smog photochimique.

● N-méthylpyrrolidone

La N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) [71] est un liquide combustible peu volatil, soluble dans l'eau et possédant un pouvoir de dissolution élevé pour les substances organiques et inorganiques. Ce lactame est un solvant qui est de plus en plus proposé pour remplacer des solvants toxiques comme le dichlorométhane ou des SACO comme le 1,1,1-trichloréthane ou les CFC. Du point de vue technique la NMP est principalement utilisée dans trois secteurs ou procédés : l'électronique, le dégraissage ou nettoyage et le décapage. La NMP est utilisée en électronique notamment pour l'enlèvement de la couche photosensible dans la fabrication des modules de circuits imprimés. Les entreprises effectuant le dégraissage de surfaces métalliques peuvent utiliser la NMP à condition de modifier leur procédé pour tenir compte de son point d'ébullition élevé notamment par l'utilisation du vide. Il peut être nécessaire de chauffer la NMP pour augmenter son efficacité à dissoudre les hydrocarbures de haut poids moléculaire. Il faut également prévoir une étape de rinçage et de séchage. La NMP, en combinaison avec d'autres solvants, peut être utilisée comme décapant de peintures sur les surfaces métalliques et sur le bois.

Les niveaux d'exposition atmosphérique des travailleurs qui manipulent la NMP ne sont généralement pas très élevés en raison de sa faible tension de vapeur. En revanche, la NMP chauffée peut générer des concentrations ambiantes appréciables. La NMP est bien absorbée par voie transcutanée. Elle est rapidement absorbée par voie respiratoire. L'élimination se fait également rapidement, principalement par l'excrétion de métabolites urinaires. Une concentration atmosphérique de 50 mg/m³ (12 ppm) de vapeur de NMP pendant 8 heures n'a pas provoqué d'irritation des yeux et des voies respiratoires chez des volontaires mais l'expérimentation animale suggère néanmoins de la classer comme irritant oculaire. La NMP est un irritant cutané. Les études de toxicité chez l'animal indiquent généralement que la NMP n'exerce ses effets délétères subchroniques qu'à des doses élevées sur le foie, les reins, le tractus gastro-intestinal, le cœur et le système circulatoire, le sang et les organes hématopoïétiques ainsi que sur le système nerveux. La NMP ne possède pas de pouvoir cancérogène chez l'animal. Elle est foetotoxique chez l'animal à des doses non toxiques pour la mère. La norme légale d'exposition admissible en Allemagne a été fixée à 80 mg/m³ (20 ppm) de vapeur de NMP pour une période de 8 heures. Les autorités allemandes considèrent que le respect de cette norme protège adéquatement le fœtus. Par ailleurs l'AIHA recommande, en considérant la toxicité sur le développement, de limiter l'exposition professionnelle à une concentration moyenne de 40 mg/m³ (10 ppm) pondérée sur 8 heures. La NMP est recyclable par distillation. Elle est facilement biodégradable. Son PDO est nul. La NMP est considérée comme un composé organique volatil (COV).

● d-limonène

Le d-limonène [72] fait partie de la famille des terpènes, substances naturelles dont la structure moléculaire est formée de multiples de l'isoprène, un hydrocarbure insaturé à cinq carbones. Le camphre et le caoutchouc naturel sont d'autres exemples bien connus de terpènes, ainsi que le pinène, principal constituant de l'essence de térébenthine utilisée autrefois largement comme solvant et diluant pour les peintures.

Le d-limonène, utilisé depuis longtemps comme arôme et flaveur, prend depuis quelques années une importance grandissante comme solvant industriel. Il possède l'odeur caractéristique des agrumes, de la pelure desquels il est extrait. C'est un liquide, considéré comme combustible au Canada, utilisé comme dégraissant notamment en entretien mécanique, dans la fabrication d'objets métalliques et dans le nettoyage du fuselage des avions et des modules de circuits imprimés (Kb = 67). Il est rarement employé pur : on le retrouve soit additionné de tensioactifs pour le rendre rinçable à l'eau, soit émulsifié dans l'eau, soit mélangé avec d'autres solvants organiques. L'application se fait par immersion, aspersion, pulvérisation ou au chiffon. Il est généralement nécessaire de rincer à l'eau et de sécher les pièces.

Le d-limonène est un irritant cutané; des dermatites de contact allergiques peuvent se développer lorsque le produit est dégradé par oxydation, ce qui peut être évité par diverses mesures techniques. La toxicité systémique du d-limonène est considérée comme faible chez l'homme. Le produit n'est pas génotoxique, ni tératogène ou foetotoxique. La cancérogénicité rénale observée chez certaines souches de rats mâles est reliée à un mécanisme spécifique à ce sous-groupe d'animaux et non transposable à l'homme. Bien qu'agréable, l'odeur du d-limonène semble constituer une gêne chez certains travailleurs. La Suède a promulgué une valeur limite d'exposition professionnelle de 150 mg/m³ (25 ppm) sur 8 heures et 300 mg/m³ (50 ppm) sur 15 minutes [73].

Le PFO du d-limonène a été estimé à 0,95; cependant sa faible volatilité devrait limiter les émissions atmosphériques. En vertu de son programme SNAP, le USEPA accepte le d-limonène comme solvant de remplacement des SACO, notamment pour le nettoyage de surfaces métalliques, de modules de circuits électroniques et dans la formulation de revêtements, d'adhésifs et d'encre [74].

■ Procédés de remplacement

● Technologies sans nettoyage

Pour trouver des solutions de rechange à l'utilisation des solvants, il est nécessaire d'étudier l'ensemble du procédé et pas seulement la partie du procédé où le solvant est utilisé. Ceci est particulièrement vrai pour identifier des solutions où les solvants seront complètement éliminés. Dans le secteur de la fabrication des circuits imprimés, des flux¹ sont utilisés pour le brasage tendre des composants électroniques. Les résidus de flux modifient la performance électrique des circuits et leur nettoyage facilite les essais et l'inspection, minimise les fuites de courant et empêche la corrosion. C'est pourquoi les résidus de flux sont généralement enlevés à l'aide de solvants ou de nettoyants aqueux. Dans certains cas, en revanche, il est possible, notamment en modifiant la pâte de soudage et en travaillant sous atmosphère inerte, de laisser les résidus de flux sur les modules de circuits imprimés, sans conséquence sur la suite des opérations [75]. C'est le cas, notamment, dans la fabrication de circuits électroniques utilisés dans les jouets où la fiabilité des circuits est moins importante que pour ceux destinés à l'aéronautique par exemple. L'utilisation de flux hydrosolubles peut également être envisagée dans certains cas bien qu'il ne s'agisse pas strictement de technologies sans nettoyage [5].

Un autre exemple de technologie sans nettoyage consiste à éliminer l'étape de dégraissage de pièces métalliques usinées, en modifiant le procédé d'usinage en amont. On peut, par exemple, remplacer l'huile de coupe, qui sert à refroidir la pièce pendant l'usinage, par l'utilisation d'un tube vortex, employé pour produire du froid,

1. Le flux est une sorte de décapant qui enlève les oxydes et autres impuretés du substrat à assembler par soudage. La nature du flux est conditionnée par celle des métaux utilisés, par la température et le procédé de brasage employé.

jusqu'à - 46 °C, par effet Ranque-Hilsch¹. L'huile de coupe étant éliminée, l'étape de dégraissage est rendue inutile. L'utilisation de fluides hydrosolubles peut être une autre option lorsqu'un rinçage à l'eau est compatible avec le procédé. De même, l'application d'huile anticorrosion sur les pièces métalliques entreposées avant l'étape suivante peut être éliminée en établissant une politique de gestion des stocks à flux tendu (*just in time*) [5].

● Appel à des conditions physiques particulières

Chaleur

Des pièces métalliques résistantes à la chaleur peuvent être décapées sans solvant en les plaçant dans un four où le revêtement est simplement éliminé par pyrolyse. Cette technique est employée par exemple pour décaper les crochets utilisés pour suspendre des pièces métalliques qui sont enduites de peinture sur des lignes de montage d'appareils électroménagers².

Des surfaces à décaper peuvent également être soumises à une énergie lumineuse intense (lampe au xénon) qui vaporise le revêtement une couche à la fois. Cette technique a été employée notamment dans le décapage des avions et l'entretien des navires [76, 77]. Un nouveau procédé nommé *Flashjet* met en œuvre une lampe éclair au xénon pour réduire le revêtement en cendre suivi d'un nettoyage par projection continue de grains de glace sèche. Le système *Flashjet* est actuellement utilisé aux États-Unis par les forces armées pour le décapage des avions³.

Vide

Le vide combiné à la chaleur est utilisé pour le dégraissage de pièces métalliques. Ce déshuilage thermique est apparenté au décapage par pyrolyse mentionné ci-dessus mais permet des températures d'opération plus basses [78].

Ultraviolets et ozone

En remplacement des solvants organiques traditionnels, les radiations UV peuvent être utilisées de concert avec l'ozone pour le nettoyage par oxydation de minces pellicules organiques sur une large gamme de substrats. Ce procédé est utilisé dans le secteur électronique pour le décapage des revêtements photorésistants et l'enlèvement de substances carbonées sur les semi-conducteurs. Les particules inorganiques ne sont cependant pas éliminées⁴.

Plasma

Un plasma est un gaz ionisé que l'on crée en soumettant un gaz tel que l'argon ou l'oxygène à une décharge électrique. Les salissures des pièces sont volatilisées au contact du plasma et sont ensuite évacuées de la chambre de nettoyage par un gaz vecteur. Ce procédé est généralement utilisé à l'étape finale d'un système de nettoyage afin d'obtenir une surface complètement exempte de salissure [79]. Le nettoyage au plasma est notamment utilisé dans la fabrication des circuits imprimés [80]. Le nettoyage au plasma serait un procédé sûr pour les travailleurs car le nettoyage se fait en circuit fermé [79].

1. http://www.exair.com/vortextube/vt_page.htm

2. Communication personnelle avec M. Charles Beaudry, ex-responsable santé-sécurité, Camco, Montréal. Voir : <http://www.pcpconline.com>

3. <http://aec.army.mil/usaec/technology/p2compliance05.html>

4. http://cleantechcentral.com/info/profile_uvozone.asp

Laser

Le nettoyage au laser est utilisé depuis longtemps pour la restauration et la préservation des œuvres d'art anciennes. Le laser peut être réglé de façon à enlever des salissures spécifiques. Il faut cependant bien connaître leur nature et l'état du substrat [5]. Les lasers sont utilisés pour décaper les avions. Des modèles portatifs existent sur le marché [81]. Les lasers peuvent cependant causer de graves lésions oculaires et doivent être utilisés selon les règles de l'hygiène industrielle en vigueur [82].

Dioxyde de carbone supercritique et liquide à haute pression

Certaines substances qui se retrouvent en phase gazeuse à la température et à la pression ambiantes, peuvent agir comme des solvants si elles sont portées à des températures et des pressions supérieures à leur point critique. Il s'agit d'une zone où les états gazeux et liquide existent en une seule phase de propriétés intermédiaires entre le liquide et le gaz, possédant notamment la mobilité du gaz et le pouvoir dissolvant du liquide. Le dioxyde de carbone (CO_2) est le fluide supercritique le plus utilisé à cause des conditions relativement faciles à atteindre. Il suffit de températures supérieures à 31 °C et de pressions supérieures à 74 atmosphères (7,5 MPa) [83]. Il se comporte alors comme un excellent solvant apolaire. Développée au début des années 60 pour l'extraction de la caféine des graines de café, cette technique est maintenant appliquée à des flavoires, des vitamines ou des produits médicinaux botaniques [84, 85]. Le procédé est aussi utilisé pour remplacer les solvants organiques traditionnels dans le nettoyage de précision [86], notamment dans la fabrication de semi-conducteurs comme agent de décapage des revêtements photorésistants [87], pour le nettoyage à sec des vêtements, en y incorporant des agents tensioactifs adaptés [88], pour l'application de peinture industrielle [89] et en synthèse organique [90]. Le séchage instantané des pièces est un des avantages techniques marquants comme l'est la très faible tension superficielle qui permet un excellent mouillage.

Les problèmes de santé et de sécurité du travail reliés à l'utilisation du CO_2 supercritique dans les applications mentionnées ci-dessus n'ont pas été documentés dans la littérature mais apparaissent *a priori* minimes. On pourrait cependant envisager le risque d'asphyxie relié au dégagement excessif de CO_2 dans l'air des locaux de travail. Les inconvénients du point de vue environnemental semblent être inexistant étant donné que le CO_2 utilisé est celui généré par d'autres procédés; il n'y a donc pas d'émission de nouveau gaz à effet de serre¹.

Mentionnons également un procédé voisin qui consiste à utiliser comme solvant du dioxyde de carbone maintenu liquide à la température de la pièce (20 °C) par l'application de hautes pressions (50 atmosphères ou 5,1 MPa) [83].

Abrasifs

Les solvants toxiques comme le dichlorométhane, employés pour le décapage de peinture, peuvent être remplacés par des systèmes de décapage par jet d'abrasif qui utilisent exclusivement l'action mécanique pour l'enlèvement des revêtements. Les abrasifs employés sont notamment les suivants : neige carbonique, glace carbonique, glace, bicarbonate de sodium, amidon, rafle, écailles de noix, plastique, verre, oxyde d'aluminium, carbure de silicium, olivine synthétique, grenaille d'acier. Le sable est encore largement utilisé en Amérique du Nord, car non réglementé contrairement à l'Europe, mais le risque de silicose est grand.

Comme exemple d'utilisation des nouveaux abrasifs, Salerno rapporte le cas de la société Xerox (Webster) qui utilise la projection de grains de glace carbonique pour le nettoyage des cadres de photocopieurs qu'elle doit réusinier [91]. Arle indique que le nettoyage au jet de bicarbonate de soude est utilisé dans le réusinage de

1. <http://clean.rti.org/altern.cfm> (Voir les hyperliens *Supercritical Fluids* puis *Environmental*)

moteurs diesels, dans l'industrie aéronautique et l'a même été pour le ravalement de la statue de la liberté à New York [92].

Le décapage au jet d'abrasif peut être dangereux pour la santé et la sécurité des travailleurs (pneumoconioses pour certaines substances, bruit, projections, explosion de poussière). Il importe d'appliquer des règles bien établies d'hygiène et de sécurité industrielles dans ce procédé [93].

Liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels fondus, donc fluides, à la température ambiante. La combinaison d'un chlorure de 1,3-dialkylimidazolium ou de N-alkylpyridinium avec le chlorure d'aluminium en est un exemple. Utilisés depuis longtemps en électrochimie, ils commencent à être employés depuis peu dans l'industrie nucléaire, pharmaceutique, chimique et pétrochimique comme solvants pour l'extraction, la catalyse et la synthèse. Ce sont des liquides non volatils, ininflammables et d'une grande stabilité thermique. Liquides dans une large gamme de températures, ils peuvent dissoudre plusieurs matériaux organiques et inorganiques¹. Dupont et coll., Earle et Seddon ainsi que Freemantle ont publié des revues de littérature sur l'utilisation de ces nouveaux solvants [94-96]. Il semble cependant que leur utilisation se fasse encore à petite échelle et que bien qu'ils n'émettent pas de composés organiques volatils, ce qui fait qu'ils sont parfois qualifiés de « verts », il persiste certaines interrogations quant à leur toxicité et leur impact environnemental [96, 97].

● Solides et poudres

Les solvants peuvent être éliminés des procédés de revêtement, des encres et des adhésifs par l'introduction de technologies mettant en œuvre des solides et des poudres.

Peintures en poudre, peintures en film appliqué

La peinture en poudre est un revêtement organique ne contenant pas de solvant. Cette catégorie de peinture industrielle a conquis une grande part du marché dans les dernières années en raison notamment de la qualité du revêtement, de l'efficacité de transfert et de l'élimination totale des émissions de COV. Ces peintures sont généralement appliquées sur un substrat métallique mais la société française LCS International (Villeneuve de la Rivière) aurait développé un procédé de thermolaquage sur le bois [98]. Il existe deux catégories de peintures en poudre : les thermodurcissables et les thermoplastiques. La première catégorie accapare de loin la majeure partie du marché. Les liants-durcisseurs employés dans cette catégorie sont les suivants : époxy-polyamines/phénoliques, acide-polyester (époxy), polyester-acide (triglycidylisocyanurate ou hydroxyalkylbisamides), polyesters hydroxylés (isocyanates ou résine aminée), acrylique-époxy ou acrylique hydroxylé (isocyanate ou résine aminée). Les polymères utilisés pour la deuxième catégorie sont les suivants : copolymères de polychlorure de vinyle et, dans une moindre mesure, les polyamides, les polymères fluorés et certains polyesters [99]. L'application des peintures en poudre se fait par poudrage électrostatique et par lit fluidisé. Les peintures thermodurcissables doivent être cuites après l'application. Environ 200 entreprises utilisent des peintures en poudre au Québec [100].

Les utilisateurs de peintures en poudres peuvent être confrontés à deux sortes de danger : des dangers touchant à la sécurité en raison du risque d'explosion et d'incendie liés à la pulvérisation et l'évacuation des poudres combustibles et des dangers sanitaires, en raison de la composition même des revêtements. En effet les poudres peuvent contenir des substances extrêmement toxiques telles que le triglycidylisocyanurate

1. <http://bama.ua.edu/~rdrogers/webdocs/RTIL/>

(TGIC). Ainsi, à l'occasion d'une campagne d'échantillonnage dans 19 entreprises québécoises utilisant le poudrage électrostatique, Daoust et Forest ont rapporté des cas de dépassement de la valeur limite (10 mg/m^3) pour les poussières inhalables ainsi que des niveaux de TGIC dépassant la recommandation de l'ACGIH ($0,05 \text{ mg/m}^3$, 8 heures) [101]. Le TGIC peut induire une dermatite de contact. L'ACGIH indique que sa TLV-TWA pour cette substance devrait protéger les travailleurs de ses effets sensibilisants ainsi que des effets délétères sur le sang et la reproduction [102]. La Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec (CSST) a élaboré un programme d'intervention qui vise à ce que l'équipement d'application de peintures en poudre soit conçu, installé et réalisé selon les règles de l'art, que les méthodes de travail soient sécurisées et que les poudres utilisées répondent aux normes de sécurité¹ [100, 103]. La figure 4.1 montre une installation de poudrage électrostatique avec système à collecteurs fermés, équipée selon les normes de prévention. L'utilisation de peintures à haute teneur en solides (ou revêtements très garnissants) est traitée page 89.

L'élimination des COV est un avantage environnemental majeur. La recirculation des poudres à l'intérieur des appareils d'application de ces peintures fait en sorte qu'il y a peu de déchets générés par le procédé [104].

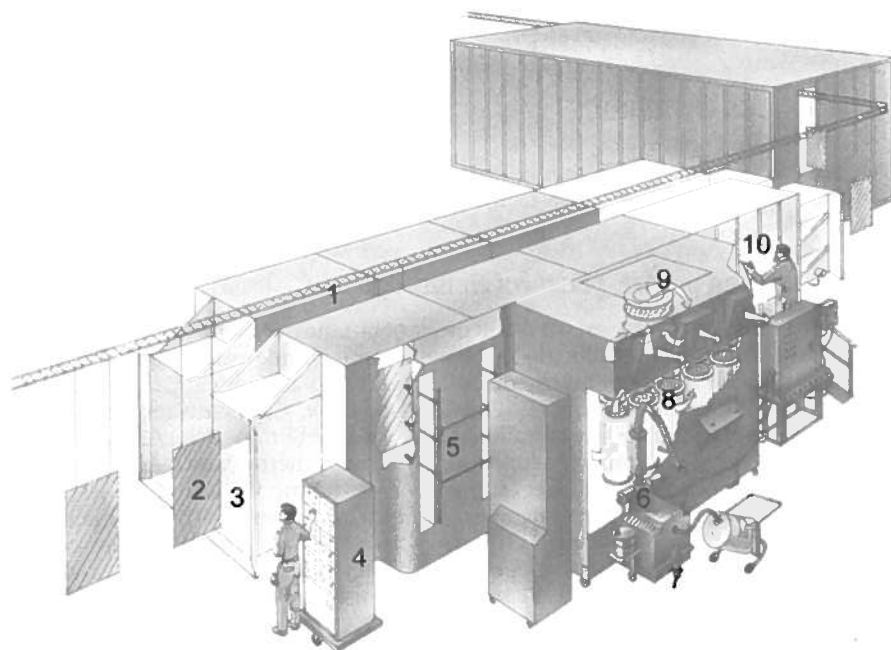


Figure 4.1 - Installation de poudrage électrostatique avec système de récupération intégré (reproduite avec la permission de la Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec).

- 1- Ouverture pour le convoyeur. 2- Pièce à revêtir, en contact électrique permanent avec le crochet et le convoyeur (mis à la terre par une résistance d'au plus 1 mégohm). 3- Ouverture de la cabine de poudrage (la plus petite possible). 4- Panneau de commande (situé à plus de 1 mètre des ouvertures de la cabine de poudrage).
- 5- Système de pulvérisation automatique. 6- Tamis rotatif. 7- Trémie d'alimentation. 8- Filtres à cartouches.
- 9- Ventilateur. 10- Dispositif de pulvérisation manuelle (poignée du pistolet mise à la terre par une résistance d'au plus 1 mégohm).

1. http://www.asthme.csst.qc.ca/document/Info_Gen/AgenProf/Poudrage/Poudrage.htm

Signalons également l'usage croissant d'appliqués ou de films secs de peinture, notamment dans l'industrie automobile pour le recouvrement, parfois décoratif, de pièces moulées en plastique, intérieures comme extérieures (p. ex. des pare-chocs). Le film, préfabriqué en plusieurs couches, est appliqué sur la pièce par injection, extrusion ou thermoformage, éliminant ainsi l'étape traditionnelle de pulvérisation de peinture avec ses émissions de solvant et autres COV¹. Ce type de technologie serait à l'essai dans le domaine de l'aéronautique pour application directe sur le fuselage des avions².

Adhésifs thermofusibles

Un adhésif thermofusible (*hot melt*) est un solide constitué essentiellement d'un polymère thermoplastique qui fond rapidement sous l'action de la chaleur et fait prise lors du refroidissement. Ce type d'adhésif ne contient pas de solvant. Les polymères utilisés dans l'industrie en général comprennent notamment le copolymère éthylène/acétate de vinyle (EVA), les polyoléfinés, les polyamides, les polyesters et les polyuréthanes [105-106]. La mise en œuvre des adhésifs thermofusibles exige un équipement spécialisé incluant un réservoir d'adhésif, un boyau d'alimentation et un pistolet de pulvérisation ou une buse d'application pour le collage par plots ou en baguette, tous chauffés. Les adhésifs thermofusibles sont utilisés notamment dans le collage de la mousse de polyuréthane, du bois, du carton et du matériel électrique et électronique [106-107].

Pengelly et coll. ont étudié de façon expérimentale les émanations de 14 colles thermofusibles. Une gamme de substances toxiques a été identifiée. Les acides résiniques viennent en tête de liste pour l'adhésif utilisé pour le collage de la mousse [108]. Les acides résiniques (p. ex. acide abiétique), issus de la colophane ajoutée au mélange thermofusible comme agent poisseux, pourraient ainsi constituer un facteur de risque pour l'asthme professionnel à l'instar des produits de décomposition de baguettes de soudure à âme de colophane.

L'impact environnemental de l'utilisation des adhésifs thermofusibles est probablement négligeable car les émissions produites lors du chauffage de ces substances sont faibles.

Peintures, encres et adhésifs activés par ultraviolets et faisceaux d'électrons

Les peintures contenant des solvants peuvent être éliminées par l'utilisation de revêtements réactifs sans solvant et « séchant » par l'action de radiations ultraviolettes (UV) ou d'un faisceau d'électrons (EB). Dans le cas des revêtements à séchage UV, ils sont durcis par l'activation d'un photo-initiateur lors de l'absorption des photons de la radiation UV. Dans le cas des revêtements à séchage aux EB, le durcissement est initié par l'ionisation et l'excitation du polymère par les électrons du faisceau. Les revêtements réactifs sont appliqués à la température ambiante sur des substrats ne résistant que difficilement à la chaleur (p. ex. certains plastiques, le bois). Le temps de durcissement peut être très court, de l'ordre d'une fraction de seconde et l'énergie utilisée est faible. De tels revêtements ne peuvent être appliqués sur des substrats à géométrie complexe car la distance entre le revêtement et la source d'UV ou d'EB doit être constante. Il existe plusieurs types de photo-initiateurs, notamment les éthers de benzoïne, la benzophénone et les sels d'onium d'acides forts. Les polymères utilisés comme liants dans les revêtements réactifs sont notamment les acrylates, les polyuréthanes et les époxy [99].

Des encres réactives aux UV sont également utilisées en imprimerie, notamment en offset, en sérigraphie, en flexographie et en héliogravure. Un des avantages

1. <http://www.afonline.com/articles/99sum05.html> et
http://www.rexamimageproducts.com/weatherable_films.htm
2. <http://www.sae.org/aeromag/techinnovations/1298t14.htm>

de ce type d'encre est la réduction de la fréquence de nettoyage car elles ne sèchent pas d'emblée sur la presse, diminuant ainsi le besoin d'utiliser des solvants de nettoyage [109].

Les adhésifs réagissant aux UV se retrouvent dans le domaine de l'électronique, des communications, des produits de consommation, du transport, de l'emballage, de la médecine et de la dentisterie. Les adhésifs réagissant aux EB sont surtout utilisés dans le secteur du laminage notamment celui des papiers et des plastiques métallisés [1].

Les problèmes de santé au travail liés aux encres et aux revêtements réactifs sont principalement de nature dermatologique en raison de la présence des photo-initiateurs, des acrylates et des époxy [110].

■ Produits et procédés à base d'eau

L'utilisation de l'eau constitue l'un des grands axes des technologies de remplacement des solvants organiques. On retrouve en effet de plus en plus le « solvant universel » dans les peintures, les adhésifs, les encres, les nettoyeurs. L'eau est même employée pour le décapage de peinture.

● Nettoyage et décapage à l'eau pure

L'eau pure peut être utilisée dans les systèmes de séchage après les opérations de planage, de lissage et la formation d'arrondis en remplacement d'hydrocarbures halogénés. À titre d'exemple, la société IBM (San Jose) utilise de l'eau chaude déionisée, en remplacement du CFC-113, pour le rinçage et le séchage de disques en aluminium utilisés pour la fabrication de disques durs de micro-ordinateurs [5]. L'eau, projetée à haute pression (p. ex. 28 MPa ou 280 bar), peut également servir à nettoyer diverses salissures. Le mécanisme d'action est alors de nature mécanique. Cette technique est utilisée notamment pour enlever la calamine de l'acier, les anatifes (bernacles) de la coque des navires, décaper la peinture des avions et nettoyer les oléoducs engorgés. Le fabricant d'automobiles suédois Saab utilise par exemple un jet d'eau froide à haute pression pour enlever les résidus métalliques et nettoyer des culasses en aluminium [5]. Enfin la vapeur d'eau sèche, c'est-à-dire entièrement à l'état gazeux et ne contenant pas d'eau condensée, peut être utilisée pour nettoyer, désinfecter et désodoriser les tapis, le mobilier et autres surfaces apparentées¹.

● Nettoyeurs aqueux

Composition

Les nettoyeurs aqueux [111] présentés dans cette section sont ceux que l'on retrouve dans l'industrie du dégraissage de pièces métalliques. Ce sont des produits proches des détergents domestiques. Ils sont le plus souvent formulés sous forme de concentré liquide ou de poudre et ne contiennent à l'utilisation que quelques pour cent d'agents actifs dilués dans l'eau, parmi lesquels des tensioactifs, des agents de pH, ainsi que des additifs de fonction spécifique comme des agents anticorrosion, des séquestrants ou encore des solvants [112].

La composition des préparations aqueuses est très variable. Les produits alcalins ($11,5 < \text{pH} < 12,5$) et caustiques ($12,5 < \text{pH} < 14$) contiennent jusqu'à 50 %

1. P. ex. : <http://www.polti.ca> et <http://www.amerivap.com>

d'agent de pH et entre 5 et 10 % de tensioactifs alors que les préparations dites neutres ($8 < \text{pH} < 11,5$) ne contiennent quasiment aucun agent de pH et jusqu'à 30 % de tensioactifs. La concentration des autres additifs est le plus souvent inférieure à 5 %. Historiquement les nettoyants caustiques et alcalins ont occupé la plus grande part du marché des nettoyants aqueux. Cependant, on remarque actuellement la multiplication des produits neutres ou faiblement alcalins, basés principalement sur l'action de molécules tensioactives, et qui semblent offrir dans de nombreuses situations une alternative efficace à l'action caustique. Suivant les usages et les produits considérés, la dilution du concentré dans l'eau à l'utilisation varie en général entre 5 et 20 fois.

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui possèdent une chaîne hydrophobe de type alkyle, qui peut être ramifiée et dotée d'une composante aromatique ou oléfinique, et une partie hydrophile dont la nature polaire ou ionique détermine la famille chimique du composé. On distingue ainsi les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques (qui sont peu utilisés dans les nettoyants aqueux pour des raisons de compatibilité chimique avec les tensioactifs anioniques) et amphotères (dont la charge dépend des conditions du milieu).

Les composés de type anionique, notamment les alkylbenzènesulfonates linéaires, et non ioniques, principalement les alcools éthoxylés et les alkylphénols éthoxylés, représentent la fraction principale des tensioactifs entrant dans la composition des nettoyants aqueux. Les tensioactifs amphotères, plus coûteux, sont utilisés en petite quantité pour soutenir l'action des composés anioniques et non ioniques [113]. Le caractère amphiphile des tensioactifs leur confère une affinité particulière pour les interfaces, responsable des phénomènes observés lors du nettoyage, à savoir mouillage des surfaces, soulèvement des salissures, formation d'émulsions, solubilisation des huiles par les micelles¹ et dispersion des salissures. Ces phénomènes sont illustrés à la figure 4.2.

Les agents de pH rencontrés dans les nettoyants aqueux comprennent selon les cas des hydroxydes, des carbonates, des silicates, des phosphates ou encore des borates [114]. En plus de permettre la saponification des graisses naturelles, l'alcalinité d'une solution aqueuse neutralise les salissures acides, améliore la solubilité et l'efficacité des tensioactifs anioniques, stabilise les émulsions, et exerce un effet dispersant sur les salissures. Les silicates possèdent de plus une action anticorrosion sur les pièces et les phosphates complexes sont des séquestrants efficaces des ions durs (calcium et magnésium).

D'autres agents séquestrants spécifiques sont présents dans les nettoyants aqueux afin d'adoucir l'eau pour préserver l'efficacité du nettoyage et protéger l'équipement des dépôts calcaires. Le gluconate de sodium, le NTA (sel trisodique de l'acide nitrilotriacétique) et l'EDTA (sel tétrasodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique) sont souvent employés à cet effet [115]. On retrouve dans la plupart des préparations des agents anticorrosion, le plus souvent sous forme de composés aminés, parmi lesquels les éthanolamines occupent une place importante. D'autres additifs peuvent enfin être utilisés comme par exemple des solvants (comme le d-limonène et les éthers de glycol) ou des dispersants [116].

1. Lorsque leur concentration augmente, les molécules d'agent tensioactif ont tendance à s'assembler pour former des micelles. On peut définir les micelles comme des globules dont la paroi est formée par les molécules de tensioactif alignées côte à côte, leur partie hydrophile orientée vers l'extérieur (la solution de nettoyage), et leur partie hydrophobe (ou lipophile) vers l'intérieur. Les micelles ainsi formées ont la capacité de solubiliser ou encore d'absorber une certaine quantité de composés insolubles dans l'eau tels les acides gras, les alcools gras, les triglycérides ou encore les hydrocarbures.

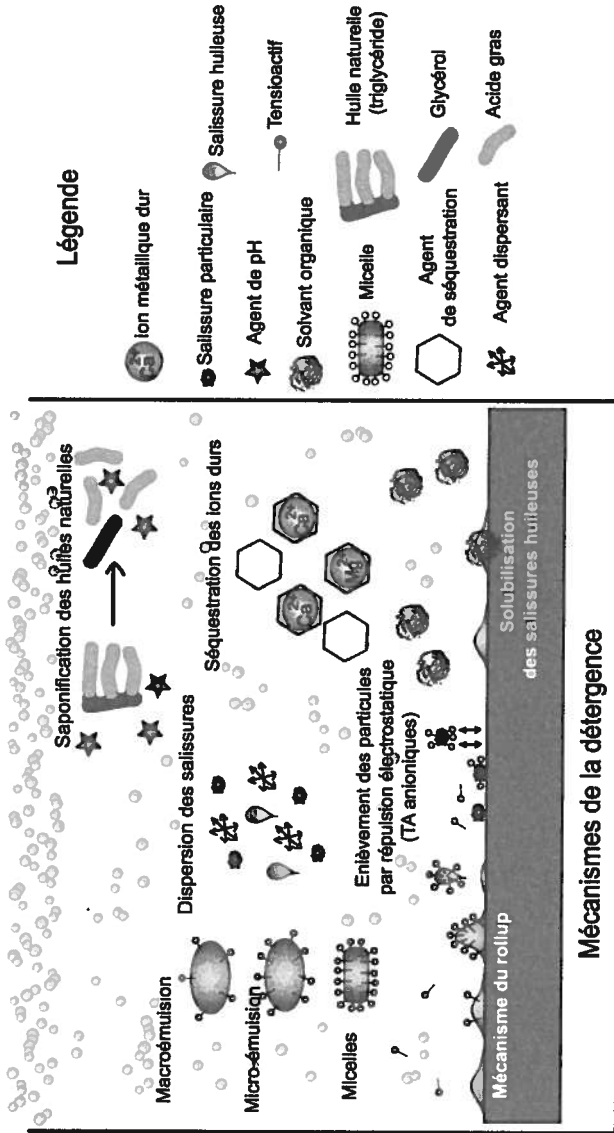


Figure 4.2 - Mécanismes du nettoyage aqueux.

Mise en œuvre

Les nettoyants aqueux peuvent être mis en œuvre dans des fontaines de nettoyage (figure 4.3) ainsi que dans des systèmes basés sur l'immersion ou l'aspersion des pièces. Suivant le type d'équipement, la température d'opération varie entre 40 et 120 °C. Des améliorations spécifiques comme les ultrasons ou l'agitation mécanique peuvent également être employées. Des opérations de rinçage et de séchage sont souvent nécessaires en fonction de la sensibilité des pièces et du processus industriel subséquent [115, 116]. Plusieurs systèmes permettent également de limiter la quantité d'eau utilisée et d'améliorer la longévité des solutions de nettoyage. On peut citer l'écumage d'huile, l'évaporation, la sédimentation, ainsi que des méthodes de filtration allant d'une simple grille métallique à l'osmose inverse, en passant par la micro et l'ultrafiltration, systèmes qui permettent de recycler la solution de nettoyage en la séparant des huiles et particules mises en suspension [115]. La digestion des salissures hydrocarbonées par des bactéries aérobies incorporées aux solutions aqueuses permet d'éliminer cette étape dans certaines applications. Plusieurs organismes de prévention de la pollution aux États-Unis ont montré, dans le cadre de descriptions d'études de cas, que les nettoyants aqueux représentent souvent une alternative viable des points de vue technique et financier aux solvants traditionnels, malgré un coût initial important [117].

Aspects sanitaires

L'exposition aux nettoyants aqueux en milieu de travail n'est pas documentée dans la littérature. Elle peut avoir lieu au produit concentré, ou, le plus souvent, au produit dilué lors de sa mise en œuvre. Le contact s'effectue alors principalement par voie cutanée dans les systèmes manuels ou encore par inhalation de brouillard à l'ouverture de certains appareils fonctionnant à des températures élevées. Le liquide ne contient à ce moment que quelques pour cent d'agents actifs ainsi que des salissures dissoutes et en suspension.

D'une manière générale, on peut considérer que les *tensioactifs* possèdent une faible toxicité systémique, aiguë comme chronique, due en partie, notamment en ce qui concerne les anioniques, à une faible absorption dans l'organisme [118, 119]. En revanche, ces composés sont pour la plupart des irritants cutanés et oculaires, les

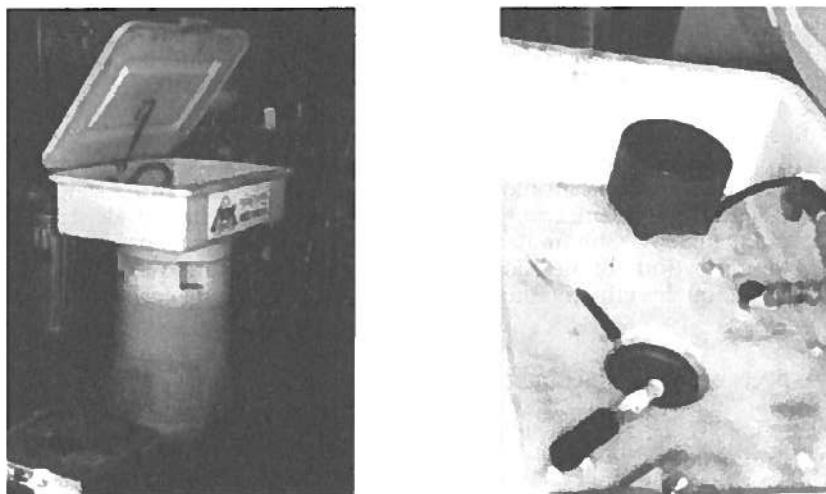


Figure 4.3 - Fontaine de nettoyage aqueux (avec l'aimable autorisation d'IRTA, Santa Monica).

anioniques de type sulfate et sulfonate étant les plus susceptibles de conserver des effets aux dilutions retrouvées dans les solutions de nettoyage. Des incertitudes subsistent quant au pouvoir allergène de certains tensioactifs, potentiellement relié à leur dégradation au cours du temps [120, 121].

En ce qui concerne les *agents de pH*, l'irritation ou la nécrose reliées au caractère irritant ou corrosif des solutions de pH élevé (entre 11 et 12 suivant la réserve alcaline) constitue le potentiel toxique principal de ces composés dans les nettoyants aqueux [122]. L'utilisation des borates est cependant problématique si l'on considère les effets de ces composés sur le système reproducteur. Il reste que l'exposition est probablement extrêmement réduite au vu de la faible absorption des borates par les voies d'exposition principales des nettoyants aqueux.

Parmi les *agents de séquestration* largement utilisés, le gluconate de sodium ne semble pas posséder de potentiel toxique. Le NTA est classé cancérigène possible par le CIRC. Cependant son passage dans l'organisme est improbable si l'on considère les faibles concentrations auxquelles on le retrouve dans les solutions détergentes et l'absence d'absorption percutanée. Les effets de l'EDTA sur la reproduction rapportés à très forte dose et de façon contradictoire ne permettent pas de conclure sur son potentiel reprotoxique. Cependant, compte tenu du fait que ce composé ne sera pas absorbé de façon significative dans l'organisme, on peut qualifier de négligeable le risque posé par l'EDTA en milieu de travail en ce qui concerne ce type d'effet [123]. Les *éthanolamines* sont absorbées par voie cutanée et plusieurs cas de dermatite allergique ont été attribués à leur présence dans les détergents. Elles sont également susceptibles, de façon endogène et exogène, de réagir avec des composés azotés oxydants, particulièrement les nitrites et autres oxydes d'azote, pour former la N-nitrosodiéthanolamine, substance classée cancérigène possible par le CIRC.

Les *éthers de glycol* (cf. p. 68), bien que présents en concentrations limitées dans les nettoyants aqueux, sont susceptibles de pénétrer l'organisme par inhalation et par voie cutanée. Le *d-limonène* (cf. p. 73) présente peu de potentiel toxique dans les conditions d'utilisation des nettoyants aqueux. Il faut enfin souligner que d'autres composés peuvent être utilisés dans les nettoyants aqueux. Leurs effets potentiels, ainsi que ceux des salissures et des substrats mis en jeu, doivent également être pris en compte.

Il apparaît finalement difficile de se prononcer de façon définitive sur les risques sanitaires posés par les nettoyants aqueux. En effet, ces produits forment des mélanges complexes dont la composition n'est connue que de façon approximative, et à propos desquels les études sont extrêmement limitées, tant du point de vue de la toxicité que de l'exposition en milieu de travail. Cependant, considérant les faibles concentrations mises en jeu et le faible potentiel d'exposition pour la plupart des substances présentes dans ces produits, dans la plupart des cas il est possible de conclure à l'absence d'un potentiel toxique significatif des nettoyants aqueux. Les préparations fortement alcalines, ou contenant des proportions importantes de tensioactifs anioniques de type sulfate ou sulfonate, peuvent néanmoins causer des effets d'irritation aigus ou chroniques, de type cutané ou respiratoire selon les cas. L'absence de données concernant l'exposition réelle en milieu de travail aux nettoyants aqueux nécessite finalement la prudence, notamment par le port d'équipements de protection cutanée, lorsque les préparations contiennent des éthers de glycol, du NTA, ou des éthanolamines, particulièrement lorsque des nitrites leur sont associés.

Aspects environnementaux

L'entrée des nettoyants aqueux dans l'environnement s'opère principalement par les effluents de station d'épuration, bien qu'une fraction s'effectue par décharge directe dans les cours d'eau et par le biais de l'épandage des boues de station d'épuration [120]. La plupart des tensioactifs utilisés actuellement dans les nettoyants aqueux sont rapidement et complètement dégradés dans l'environnement et les stations d'épuration. On les retrouve dans les cours d'eau le plus souvent à des

teneurs inférieures à quelques dizaines de $\mu\text{g/L}$ bien que des mesures dépassant le mg/L soient rapportées dans certains lieux lourdement contaminés [118, 120]. Ces concentrations sont pour la plupart en dessous des seuils de toxicité aiguë pour la faune et la flore aquatique mais la variabilité des concentrations et des résultats toxicologiques rend incertaine la conclusion quant au risque relié à la toxicité chronique.

Les alkylphénols éthoxylés présentent un risque écotoxicologique particulier car ils se dégradent pour former des métabolites persistants dans l'environnement (notamment le nonylphénol) et donc capables de s'accumuler pour atteindre des niveaux toxiques. Ces composés et leurs métabolites sont de plus soupçonnés d'agir comme perturbateurs endocriniens et des actions légales en vue de limiter leur utilisation sont en cours d'élaboration en Europe, aux États-Unis et au Canada. Les phosphates, qui sont largement répandus dans les nettoyants aqueux faiblement alcalins, sont susceptibles, s'ils ne sont pas récupérés dans les stations d'épuration, de causer l'eutrophisation¹ des cours d'eau en provoquant une surfertilisation [114]. L'utilisation de l'EDTA et du NTA serait également préoccupante car ces séquestrants sont capables d'entraîner les métaux lourds, avec lesquels ils forment de fortes liaisons ioniques, dans l'environnement, à travers les systèmes de traitement des eaux [123].

L'emploi de solvants possédant un potentiel de formation de smog photochimique peut, dans une faible mesure, entraîner un impact négatif sur l'environnement lors de leur volatilisation partielle. Les déchets émis par le nettoyage aqueux sont essentiellement de nature aqueuse, et, en général, caractérisés par de fortes concentrations en composés organiques dissous, huiles et graisses, et matières en suspension. En fonction des substrats nettoyés, il est également possible d'y retrouver des métaux lourds (plomb, cadmium). Dans la plupart des cas, ces effluents ne sont pas conformes aux normes d'émission dans les cours d'eau ou dans les systèmes publics de traitement des eaux, et doivent être soit purifiés avant décharge, soit envoyés à des sociétés spécialisées. Les moyens de recyclage évoqués plus haut permettent cependant de limiter de façon drastique la quantité d'effluents générés par le nettoyage [115, 117].

Plusieurs organismes de certification proposent des critères sur la formulation et l'utilisation des nettoyants aqueux dans le but de promouvoir des produits à la fois techniquement efficaces et respectueux de la santé des travailleurs et de l'environnement [117, 124, 125]. Les caractéristiques techniques, sanitaires et environnementales des nettoyants aqueux font de ces produits des solutions intéressantes de substitution des solvants organiques traditionnels pour le nettoyage des pièces mécaniques.

● Nettoyants semi-aqueux

Le nettoyage semi-aqueux est un procédé similaire au nettoyage aqueux, particulièrement en ce qui concerne l'équipement utilisé, la différence provenant essentiellement des produits employés. Ainsi, le terme « semi » signifie que l'eau n'est plus l'unique solvant de nettoyage. On peut alors distinguer le cas où l'agent nettoyant est une émulsion de solvant organique dans l'eau (cas rencontré le plus souvent dans les fontaines de nettoyage), et le cas où l'agent de nettoyage est uniquement un solvant organique, l'eau étant utilisée à l'étape de rinçage [116]. La figure 4.4 illustre ce dernier processus, qui est le plus souvent rencontré dans les systèmes de nettoyage industriel.

L'étape intermédiaire de nettoyage à l'émulsion, illustrée à la figure 4.4, est optionnelle, mais permet de réduire considérablement la contamination de la solution

1. Eutrophisation : suite à une croissance excessive de certaines espèces végétales, accumulation de débris organiques dans les eaux stagnantes provoquant une désoxygénation des eaux profondes.

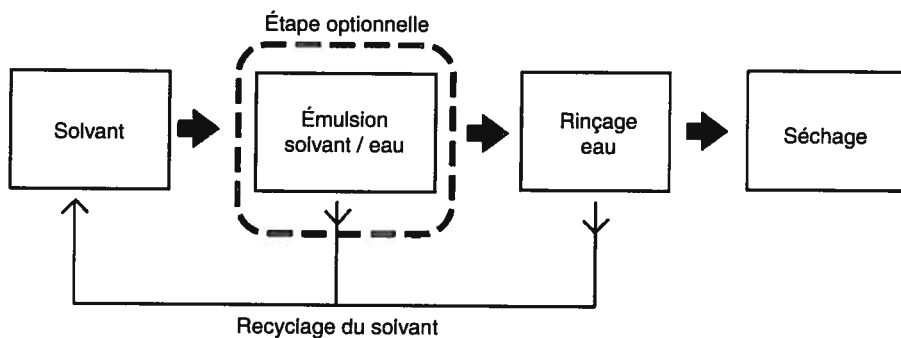


Figure 4.4 - Principe général du nettoyage semi-aqueux.

de rinçage et donc les besoins en recyclage [2]. On peut distinguer deux catégories de nettoyants semi-aqueux suivant la nature du ou des solvants organiques utilisés : d'une part, les produits solubles dans l'eau, qui comprennent des alcools, cétones, et amines de faible poids moléculaire ainsi que les éthers de glycols et d'autre part les produits insolubles, parmi lesquels on retrouve des terpènes (notamment le d-limonène et les α et β -pinène), des coupes pétrolières, ou encore des esters, comme les esters d'acides dicarboxyliques ou DBE. Dans le cas des composés insolubles, des tensioactifs sont ajoutés pour permettre la formation d'émulsions et faciliter le rinçage à l'eau [126]. Suivant la volatilité des solvants employés et le type de système (immersion ou aspersion), la température d'utilisation peut atteindre 80 °C pour faciliter la solubilisation des salissures.

Le coût souvent élevé des solvants utilisés dans les nettoyants semi-aqueux par rapport aux solvants traditionnels nécessite leur recyclage à partir des bains de rinçage et d'émulsion (figure 4.4). Les méthodes utilisables comprennent, en fonction de la solubilité et de la volatilité des composés, la sédimentation, la distillation, ou encore des méthodes de filtration suffisamment efficaces pour séparer le solvant et les salissures de l'eau (p. ex. micro et ultrafiltration ou osmose inverse). Les nettoyants semi-aqueux possèdent en général de hauts pouvoirs de solubilisation et des facteurs de charges élevés. Leur faible tension superficielle par rapport à celle de l'eau permet de plus le mouillage efficace des pièces de géométrie complexe. Cependant, les systèmes de nettoyage semi-aqueux sont coûteux et nécessitent une maîtrise des procédés plus importante que les solvants traditionnels [2].

En ce qui concerne la santé et la sécurité du travail, les solvants utilisés dans le nettoyage semi-aqueux sont en général considérés comme moins toxiques que les solvants traditionnels de dégraissage, notamment les composés chlorés. Il existe néanmoins un potentiel d'exposition significatif par voie cutanée de même que par inhalation lors de températures d'utilisation élevées ou de l'usage de produits volatils. Dans le cas de solvants de faible point d'éclair, l'utilisation de systèmes à aspersion ou de températures proches du point d'éclair est susceptible de créer un risque d'incendie ou d'explosion. La connaissance *a priori* du point d'éclair du solvant ou du mélange employé ainsi que la mise en place de moyens de prévention adéquats est donc essentielle [116].

L'impact des nettoyants semi-aqueux sur l'environnement est en général réduit. En effet, leur coût élevé favorise le recyclage et donc la réduction des effluents. Les solvants utilisés dans le nettoyage semi-aqueux ne participent pas à la déplétion de la couche d'ozone et sont le plus souvent facilement biodégradables. Cependant, certains sont des COV susceptibles de favoriser la formation d'ozone troposphérique. De plus, suivant les solvants employés, les effluents de nettoyage peuvent posséder une forte demande biologique d'oxygène.

● Peintures en phase aqueuse

Tout comme les peintures à solvants, les peintures à l'eau ou peintures en phase aqueuse sont constituées de polymères synthétiques aussi appelés résines ou liants, de pigments, de matières de charge¹ ainsi que d'un certain nombre d'adjuants (p. ex. bactéricide, agent antimousse). On distingue deux grandes classes de peintures à l'eau : les peintures hydrodiluable et les peintures hydrosolubles. Les peintures hydrodiluable sont des dispersions d'un polymère solide (latex) ou liquide (émulsion) dans l'eau alors que les peintures hydrosolubles sont des solutions concentrées d'un polymère dans un solvant, lui-même miscible dans l'eau [99]. Les peintures à l'eau dominant largement le marché des peintures résidentielles alors qu'elles sont relativement peu présentes dans les peintures industrielles et dans les revêtements spécialisés (p. ex. entretien industriel, peinture de signalisation routière, peinture marine). En 1999, quelque 500 kt de revêtements industriels en phase aqueuse ont néanmoins été utilisés en Europe [127]. On retrouve les peintures hydrosolubles notamment dans la fabrication des automobiles. Il existe également des peintures industrielles en phase aqueuse à très faible teneur en solvant (< 10 g/L). C'est le cas notamment de revêtements à l'époxyde pour le bois développés dans les années 90 en Californie [128].

Les peintures hydrodiluable peuvent contenir 2 à 5 % de solvants alors que ce pourcentage peut atteindre 10 à 20 % dans les peintures hydrosolubles. On parle ici notamment d'éthers de glycol, utilisés comme agents de coalescence dans les peintures hydrodiluable et comme cosolvants dans les peintures hydrosolubles [129]. Les éthers de glycol basés sur l'éthylène glycol devraient être remplacés par ceux qui sont basés sur le propylène glycol (*cf. p. 68*). Wicks et coll. indiquent qu'il existe depuis 1992 aux États-Unis et depuis plus longtemps en Suède des peintures hydrodiluable (latex) ne contenant aucun solvant comme agent de coalescence [99]. Malgré la présence de solvants dans la majorité des peintures en phase aqueuse, ces revêtements sont généralement moins toxiques que les peintures à base de solvant. Il faut aussi tenir compte de la présence d'autres composants toxiques tels que certains pigments anticorrosion comme les chromates. Ici encore, la substitution peut jouer un rôle en remplaçant de telles substances par des produits moins dangereux (p. ex. métaborate de barium). Les peintures hydrodiluable possèdent des points d'éclair élevés de sorte qu'elles ne sont pas classées inflammables mais plutôt combustibles. Les peintures hydrosolubles peuvent cependant être classées inflammables si la concentration de cosolvant est élevée. Hansen et coll. ont mesuré les concentrations de divers COV dans l'air des locaux de travail lors de l'application de peintures hydrodiluable utilisées par des peintres en bâtiment. Les niveaux de solvants rapportés étaient bien en deçà des valeurs limites danoises [130]. Une étude britannique a également démontré que les peintures en phase aqueuse appliquées dans une pièce non ventilée permettaient de respecter les valeurs limites en vigueur pour les solvants organiques [131].

La gestion des effluents aqueux devient une préoccupation environnementale importante lors du passage aux peintures à l'eau en raison notamment du nettoyage des équipements. Cette problématique exige donc l'application des règles en matière de prévention de la pollution afin de gérer adéquatement cette situation [104].

1. Substances de faibles pouvoirs colorant et opacifiant, livrées en fines poudres, insolubles dans les milieux de suspension usuels et incorporés aux peintures pour des raisons techniques ou économiques.

● Adhésifs à base d'eau

En plus des adhésifs thermofusibles évoqués ci-dessus (*cf. p. 79*) les adhésifs à base d'eau ont détrôné ceux à base de solvants dans la grande majorité des applications. Des efforts d'implantation sont en cours dans divers secteurs, notamment la construction (pose de panneaux, de revêtements de sol), le laminage sur bois, la fabrication de rubans et étiquettes ainsi que l'application d'adhésifs pulvérisés [132]. Le collage de blocs ou de pièces en mousse de polyuréthane (p. ex industrie de l'ameublement) représente un type de procédé où de nouveaux adhésifs à base d'eau, appliqués par pulvérisation, peuvent désormais remplacer les adhésifs classiques à base de solvant. La pulvérisation de ces derniers, de type polychloroprène dissout dans un solvant, le plus souvent le dichlorométhane, génère des niveaux professionnels élevés de solvant, nécessitant une ventilation à la source, et contribue à la pollution de l'air extérieur. Les types d'adhésifs à base d'eau qui ont fait leur preuve, notamment dans des études de cas à Montréal, sont également basés sur le polychloroprène et peuvent être à un ou deux composants selon la formulation qui peut comprendre l'ajout d'un accélérateur (figure 4.5) [133, 134]. Dans un cas comme dans l'autre, il est possible d'atteindre une adhérence et des temps de gommage satisfaisants. Le dégagement d'un brouillard, non toxique, peut toujours nécessiter une ventilation d'extraction pour des raisons techniques; cependant la recirculation possible de l'air filtré permet des économies de chauffage. Une adaptation est nécessaire, notamment l'adoption de pistolets de type HVLP (*cf. p. 90*) et des changements dans les méthodes d'application. Le coût initial plus élevé de l'adhésif à base d'eau est compensé par sa plus grande concentration en polymère et par les économies d'énergie réalisées.



Figure 4.5 - Collage de blocs de mousse de polyuréthane
(avec l'aimable autorisation de la société Domfoam International, Montréal).

Encres à base d'eau

Les encres en phase aqueuse [1] sont surtout utilisées dans le domaine de la flexographie et de l'héliogravure pour les emballages. Les encres aqueuses ne sont pas utilisées en lithographie (offset) car ce procédé est basé sur l'antagonisme entre l'eau et les corps gras. En effet, les régions porteuses de l'image à imprimer sur la plaque d'impression ont une affinité pour les encres à base d'huile alors que les régions non imprimantes sont attirées par l'eau provenant de la solution de mouillage. Il existe cependant un nouveau procédé d'impression offset utilisant des encres à base d'huile végétale qui seraient convertibles en produits solubles dans l'eau, permettant ainsi l'utilisation de nettoyeurs aqueux [135]. En sérigraphie, les encres à base d'eau sont utilisées dans les arts graphiques et sur le textile [136].

Les encres en phase aqueuse contiennent généralement de petites quantités de solvants tels que des alcools et des éthers de glycol. Cependant les encres à base d'eau pour la sérigraphie n'en contiennent pas. Les encres en phase aqueuse sont plus facilement utilisables sur des substrats poreux comme le papier et le carton. Leur utilisation sur les substrats non poreux comme les plastiques (p. ex. pellicule de polyéthylène) est plus problématique¹. La toxicité des encres en phase aqueuse dépend largement de la nature et de la quantité des solvants qu'on y retrouve. Les éthers de glycol dérivés du propylène glycol doivent être privilégiés par rapport à ceux dérivés de l'éthylène glycol.

■ Réduction de l'utilisation des solvants

Sans éliminer complètement les solvants, plusieurs technologies permettent de réduire substantiellement leur utilisation. C'est le cas notamment dans les domaines du choix et de l'application des revêtements organiques, du dégraissage métallique et des techniques de nettoyage manuel, présentés ici comme illustration de cette approche.

● Revêtements très garnissants

Les revêtements très garnissants [1] ou revêtements à haute teneur en solides contiennent typiquement de 40 à 100 % de solides comparativement à 8 à 30 % pour les revêtements traditionnels. Leur utilisation a donc pour conséquence une réduction des solvants émis dans l'air des locaux de travail et dans l'air extérieur. Ils sont constitués de résines à faibles poids moléculaires, de diluants réactifs (éthers de glycidyle) et autres composants traditionnels (p. ex. pigments, matières de charge). Ces revêtements sont surtout utilisés sur les métaux, en couches épaisses (> 250 µm). Ils doivent être appliqués avec un équipement spécialisé en raison de leur viscosité plus élevée que celle de revêtements traditionnels. Les résines les plus souvent employées sont les époxy et les polyuréthanes. Le risque toxique des revêtements très garnissants vient du polymère lui-même (p. ex. les époxy à faibles poids moléculaires qui sont des sensibilisants cutanés plus puissants que ceux à hauts poids moléculaires) et des diluants réactifs (p. ex. l'éther de butyle normal et de glycidyl qui a des propriétés irritantes et sensibilisantes).

1. Voir : <http://es.epa.gov/studies/hml10194.html>

• Technologies de pulvérisation des revêtements

Plusieurs technologies d'application des revêtements organiques permettent de réduire la quantité de solvants utilisée en diminuant les pertes lors de l'application. C'est le cas des pistolets de pulvérisation pneumatique de type HVLP, c'est-à-dire à haut volume et basse pression. En effet, ce système utilise des pressions relativement faibles de moins de 70 kPa comparativement aux systèmes traditionnels (170 à 525 kPa). Il utilise cependant un plus grand volume d'air. Le pistolet HVLP donne une qualité de finition à peu près équivalente à la pulvérisation standard mais avec une plus grande efficacité de transfert qui peut atteindre entre 50 et 65 % et dans certains cas 70 % [1]. Il est généralement reconnu que ce type de pistolet (figure 4.6), par la réduction de la turbulence et du rebond des gouttelettes, permet de diminuer la quantité de brouillard généré et l'exposition des travailleurs aux vapeurs de solvant. Ceci a été vérifié expérimentalement par Heitbrink et coll. [137]. Il est également possible d'améliorer encore plus l'efficacité de transfert en utilisant un nouveau type de collimateur qui permet un meilleur ciblage du jet de peinture sur le substrat par la mise en œuvre de deux rayons laser convergents. Schweitzer et coll. ont en effet démontré que l'utilisation de ce mécanisme de visée améliore le taux de transfert de la peinture, réduisant ainsi la quantité de revêtement requise et les solvants émis dans l'atmosphère [138]. Les technologies d'applications de revêtements qui suivent permettent également de réduire les quantités de peinture utilisées comparativement à la pulvérisation standard : pulvérisation sans air, à air assisté et électrostatique.

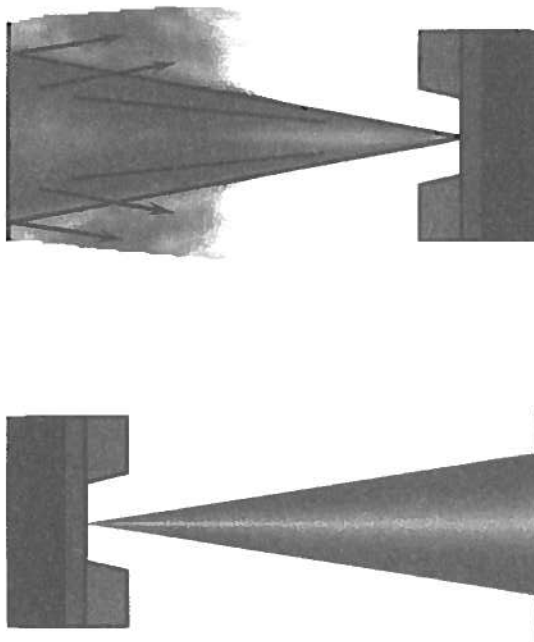


Figure 4.6 - Pulvérisation pneumatique conventionnelle (en haut) comparée à la pulvérisation HVLP (avec l'aimable autorisation de la société ITW-DeVilbiss, Glendale Heights).

• Appareils étanches pour le dégraissage métallique par solvant en phase vapeur

Depuis quelques années, des appareils étanches pour le dégraissage métallique par solvant en phase vapeur sont proposés sur le marché. Ils mettent en œuvre les solvants chlorés traditionnels tels que le trichloréthylène, le perchloréthylène et le dichlorométhane. Il en existe trois types : étanche à l'air, sans air et hermétique. Les systèmes étanches à l'air ont une pression interne légèrement supérieure à celle de l'extérieur. Les systèmes sans air ont une pression interne presque nulle (≈ 1 mmHg ou 133 Pa) ou très élevée (800 à 10 000 mmHg ou 107 à 1 333 kPa). Les systèmes hermétiques sont essentiellement des appareils de dégraissage traditionnels enfermés dans une enceinte hermétique. Ces divers appareils éliminent presque totalement les émissions de solvant de dégraissage dans l'air des locaux de travail. Ils sont cependant coûteux, en particulier les systèmes sans air [139]. La figure 4.7 illustre le principe général de fonctionnement de tels systèmes.

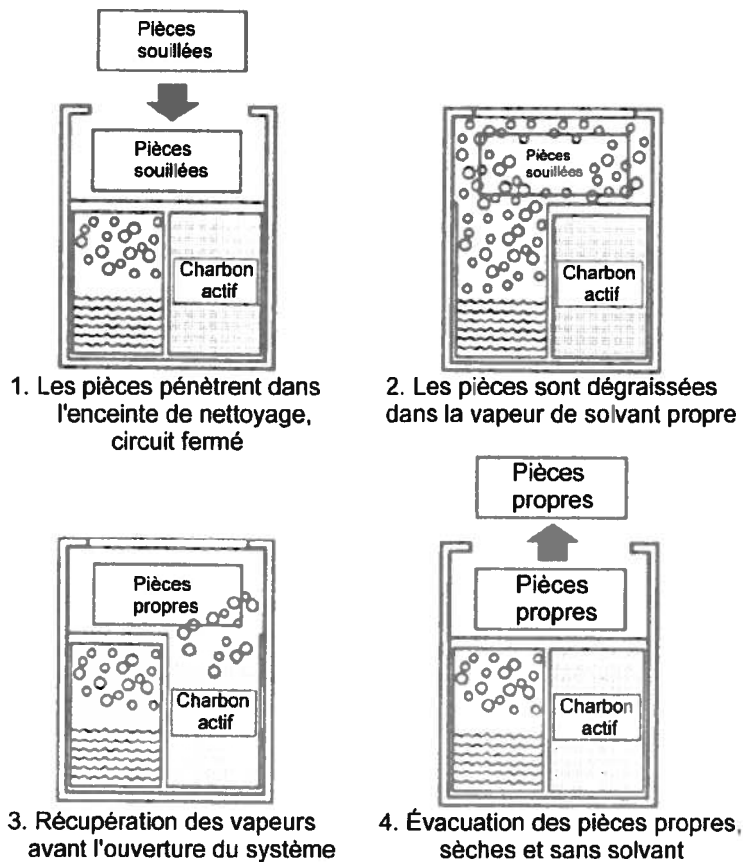


Figure 4.7 - Fonctionnement des appareils étanches de dégraissage en phase vapeur, (d'après Callahan et Green [5] avec l'autorisation des éditions McGraw-Hill, New York).

● Nettoyage aux chiffons pré-imprégnés

Les dégraissants industriels sont souvent utilisés pour le nettoyage manuel au chiffon de surfaces métalliques avant l'assemblage ou simplement pour enlever des salissures comme des résidus d'adhésif. L'opération consiste à tremper un chiffon dans un contenant de solvant et à nettoyer la surface par frottage. La quantité de solvant ainsi utilisée est plus ou moins importante en fonction de l'opérateur et de son expérience. Une des solutions pour réduire la quantité de solvant employée pour cette tâche est d'utiliser des chiffons pré-imbibés en emballage individuel ou en seau dévidoir. Le conditionnement de ces serviettes fait en sorte qu'une quantité minimale de solvant est utilisée par l'opérateur. Cette solution a été retenue notamment chez Renault VI [140].

■ Synthèse

Les principaux éléments développés dans ce chapitre sur l'utilisation et les impacts sanitaires et environnementaux des nouveaux solvants et procédés sont synthétisés dans les tableaux 11 et 12.

Des solutions de remplacement sont disponibles ou en voie d'implantation dans un grand nombre de secteurs traditionnels d'utilisation des solvants : le nettoyage et le dégraissage métallique, le nettoyage de précision et en électronique, le nettoyage à sec, le décapage, l'imprimerie, l'industrie chimique, pharmaceutique et alimentaire, la fabrication de peintures, laques, vernis et adhésifs, et leur utilisation dans une variété de secteurs dont le meuble, l'imprimerie, l'automobile, l'emballage et l'électroménager. Il n'entre cependant pas dans les objectifs de cet ouvrage de présenter une approche sectorielle ou par grand procédé; dans cette optique le lecteur peut se référer à l'index de cet ouvrage, à la monographie de Gérin et coll. [1] ainsi qu'aux diverses sources d'information présentées au chapitre 3 et en référence dans le présent chapitre.

En ce qui concerne les impacts sur la santé et la sécurité du travail plusieurs tendances se dessinent. Bien que les effets critiques soient souvent ceux que l'on retrouve associés aux solvants traditionnels (hépatotoxicité, neurotoxicité, irritations de la peau et des muqueuses), en raison de leur faible volatilité plusieurs des solvants présentés entraînent un risque moindre d'atteinte à la santé par inhalation. Cependant, les risques liés à une exposition cutanée demeurent : irritation, allergie dans certains cas (p. ex. le d-limonène) et passage percutané important, amenant à une attention spéciale à la protection cutanée. Le danger d'incendie est bien diminué, les solvants n'étant généralement pas inflammables; mais certains demeurent combustibles. Il faut cependant se prémunir contre les dangers d'explosion associés aux utilisations de poudres (p. ex. en peinture). L'utilisation de conditions physiques particulières dans certains procédés entraîne l'apparition de dangers nouveaux dans diverses applications (p. ex. lasers, rayonnements UV et ionisants, chaleur et même bruit).

En ce qui concerne l'impact environnemental, les solutions présentées dans ce chapitre répondent aux problématiques liées à l'appauvrissement de la couche d'ozone, et à la formation de smog photochimique; cependant l'ensemble des produits fluorés ont des PRG importants, bien que ce problème ne fasse pas encore l'objet de réglementation spécifique. En terme de gestion de déchets et d'effluents, l'utilisation de produits à base d'eau est généralement vue comme un progrès notable par rapport aux solvants organiques, dans la mesure où l'on se préoccupe cependant des nouveaux effluents aqueux générés.

Parmi les solutions de remplacement présentées, toutes ne sont pas nécessairement recommandables. Le cas du 1-bromopropane en est une illustration : malgré des propriétés techniques remarquables comme solvant de dégraissage en

phase vapeur, des doutes importants persistent sur ses propriétés toxiques et environnementales. D'où l'importance, déjà soulignée, d'une bonne documentation de la réglementation en cours et des données scientifiques récentes qui peuvent faire évoluer une situation dans un sens comme dans l'autre. Les HCFC, en revanche, sont une classe de solvants en sursis, leur élimination étant programmée dans le temps. Il faut également noter l'adjonction fréquente à certains solvants de faible Kb (p. ex. les HFC, les HCFC et les HFE) d'une proportion importante de solvants traditionnels pour en améliorer les propriétés techniques. Il faudra tenir compte alors des propriétés toxiques et environnementales de ces substances. Notons à cet effet le trans-1,2-dichloréthylène dont une revue récente souligne le peu de données toxicologiques et leur incohérence [141].

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, l'implantation de solutions de remplacement doit s'effectuer après une analyse complète des impacts non seulement sur la santé, la sécurité et l'environnement, mais intégrant aussi les dimensions techniques, économiques et organisationnelles. À ce titre la substitution est loin de répondre à l'ensemble des situations concrètes d'utilisation des solvants en entreprise. L'emploi des solvants classiques est amenée à se poursuivre et à évoluer, secteur par secteur, au rythme des progrès scientifiques et techniques, et de l'évolution de la réglementation. Des solutions existent, dont certaines ont été présentées dans ce chapitre, qui permettent de réduire l'emploi et la dissémination des solvants dans le milieu de travail et dans l'environnement. Pour conclure, rappelons cependant que l'ensemble des bonnes pratiques de la santé et de la sécurité du travail doivent être mises en œuvre pour maîtriser les risques professionnels reliés à l'utilisation de solvants, quelles que soient les substances et les procédés, classiques ou nouveaux.

Bibliographie

1. Gérin M., Bégin D., Goupil J., Garneau R., Sacks S. — *Substitution des solvants en milieu de travail : élaboration d'un outil pour l'intervention*. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (Rapport n° R-098), Montréal, 1995.
2. Kanegsberg B., Kanegsberg E., editors. — *Handbook of Critical Cleaning*. CRC Press, Boca Raton, 2001, 658 p.
3. Sherman J., Chin B., Huibers P.D.T., Garcia-Valls R., Hatton T.A. — Solvent Replacement for Green Processing. *Environ. Health. Perspect.*, 1998, 106, 253-271.
4. Wypych G., editor. — *Handbook of Solvents*. ChemTech Publishing, Toronto, 2001, 1675 p.
5. Callahan M.S., Green B. — *Hazardous Solvent Source Reduction*. McGraw-Hill, New York, 1995, 355 p.
6. Filskov P., Goldschmidt G., Hansen M.K., Höglund L., Johansen T., Pedersen C.L., Wibroe L. — *Substitutes for Hazardous Chemicals in the Workplace*. CRC Press, Inc. Lewis Publishers, Boca Raton, 1996, 175 p.
7. Costes B., Henry Y., Doppler F., Archambault C., Blanchard Y., Perrot L., Jullien J., Boehm J.C., Ganier M., Jay J., Malosse R., Albert F., Dueso N., Briand Y. — *Guide de choix et d'utilisation des solvants et dégraissants industriels*. Centre technique des industries mécaniques, Senlis, France, 1998, 333 p.
8. AIHA. — *Workplace Environmental Exposure Level Guide : HFE-7100*. American Industrial Hygiene Association, Fairfax, 1999, 5 p.
9. USEPA. — Protection of Stratospheric Ozone : Notice 14 for Significant New Alternatives Policy Program. *Federal Register*, 2000, 65, 78977-78989.
10. USEPA. — Air Quality : Revision to Definition of Volatile Organic Compounds. Exclusion of 16 Compounds. *Federal Register*, 1997, 62, 44900-44903.
11. Dishart K.T., Merchant A.N. — New HFC 43-10 Formulations as Alternatives to Ozone Depleting Cleaning Agents. International CFC and Halon Alternatives Conference. Washington, DC, 23-25 October 1995. *The Alliance for Responsible Atmospheric Policy*, Arlington, 1995, 1-9.

12. Malley L.A., Murray S.M., Elliott G.S., Van Pelt C., Marrs G.E., Brock W.J. — Subchronic toxicity, neurotoxicity, and teratogenicity of 1,1,1,2,2,3, 4, 5,5,5-decafluoropentane (43-10mee) by inhalation exposure to rats. *International Toxicologist*, 1995, 7, Abstract Number 97-P-19.
13. USEPA. — Protection of Stratospheric Ozone : Listing of Substitutes for Ozone-Depleting Substances. *Federal Register*, 1996, 61, 54030-54041.
14. DuPont. — *Material Safety Data Sheet : Vertrel XF*. DuPont Fluoroproducts, Wilmington, 26 September 2000.
15. USEPA. — Air Quality : Volatile Organic Compounds Definition Revision; Exclusion of HFC 43-10mee, HCFC 225ca, and cb; Final Rule. *Federal Register*, 1996, 61, 52847-52850.
16. Le Parlement européen et le Conseil de l'Union européenne. — Règlements (CE) N° 2037/2000 du Parlement européen et du Conseil du 29 juin 2000 relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone. *Journal officiel des Communautés européennes*, 29 septembre 2000, N° L 244, 1-24.
17. Dekant W. — Toxicology of Chlorofluorocarbon Replacements. *Environ. Health. Perspect.*, 1996, 104, 75-83.
18. International Programme on Chemical Safety. — *Environmental Health Criteria 139 : Partially Halogenated Chlorofluorocarbons (Ethane Derivatives)*. World Health Organization, Geneva, 1992, 130 p.
19. Rusch G.M. — Organic Chlorofluoro Hydrocarbons. In : E. Bingham, B. Cohnsen, C.H. Powell, editors. *Patty's Toxicology, Volume 5*. John Wiley & Sons, New York, 2001.
20. Testud F., Martin J.C., Descotes J., Conso F. — Intoxications liées à la substitution des hydrocarbures halogénés. Revue de la littérature. *Arch. Mal. Prof. Med. Trav.*, 2000, 61, 278-281.
21. AIHA. — *Workplace Environmental Exposure Level Guide (WEEL) : 1,1-dichloro-1-fluoroethane*. American Industrial Hygiene Association, Fairfax, 1992.
22. Environnement Canada. — Règlement sur les substances appauvrissant la couche d'ozone (1998). *Gazette du Canada*, 1999, 133, 101-138.
23. USEPA. — Protection of Stratospheric Ozone. *Federal Register*, 1993, 58, 65018.
24. Mirza T., Gérin M., Bégin D., Drolet D. — A Study on the Substitution of Trichloroethylene as a Spot Remover in the Textile Industry. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 2000, 61, 431-438.
25. Brock W.J., Shin-Ya S., Rusch G.M., Hardy C.J., Trochimowicz H.J. — Inhalation Toxicity and Genotoxicity of Hydrochlorofluorocarbon (HCFC)-225ca and HCFC-225db. *J. Appl. Toxicol.*, 1999, 19, 101-112.
26. Asahi. — *Material Safety Data Sheet Number U-1100A-01 : Asahiklin AK-225*. Asahi Glass Company Limited, Tokyo, 1998, 6 p.
27. USEPA. — Protection of Stratospheric Ozone. Listing of Substitutes for Ozone-Depleting Substances. Final Rule. *Federal Register*, 1999, 64, 22981-23002.
28. IRTA. — Chemical company decides not to produce PCBTF. *The Alternative (IRTA, Santa Monica)*, 2000, 9.
29. US NLM. — *Hazardous Substances Data Bank : 1-Chloro-4- (trifluoromethyl) benzene*. United States National Library of Medicine, Bethesda, 2001.
30. Hare C.H. — Solvents : The PCBTF Alternative. *Mod. Paint.*, 1998, 88, 30.
31. Newton P.E., Bolte H.F., Richter W.R., Akinsanya M.B., Knaak J.B., Smith L.W. — Inhalation Toxicity, Neurotoxicity, and Toxicokinetic Studies of p-Chlorobenzotrifluoride. *Inhalation Toxicol.*, 1998, 10, 33-48.
32. OxyChem. — *Material Safety Data Sheet N° M7609 : Parachlorobenzotrifluoride (Issue Date : 8 May 1998)*. Occidental Chemical Corporation, Dallas, 1998, 14 p.
33. USEPA. — Volatile organic compound definition; volatile methyl siloxanes and parachlorobenzotrifluoride. *Federal Register*, 1994, 59, 50693-50696.
34. USEPA. — Protection of Stratospheric Ozone : Listing of Substitutes for Ozone-Depleting Substances. *Federal Register*, 1996, 61, 25585-25594.
35. Bégin D., Gérin M. — *Le 1-bromopropane et la substitution des solvants*. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (Rapport B-063), Montréal, 2002.
36. UNEP. — *Assessing the Impacts of Short-Lived Compounds on Stratospheric Ozone - Report to the United Nations Environment Programme from the Co-chairs of the Montreal Protocol. Scientific Assess-*

- ment Panel. United Nations Environment Programme, Ozone Secretariat, Nairobi, Kenya, 2000, 11 p.
37. Archer W.L. — *Industrial Solvents Handbook*. Marcel Dekker, New York, 1996, 316 p.
38. Miasek P.G., Schreiner J.L. — Use of advanced hydrocarbon fluids for precision and metal cleaning. International CFC and Halon Alternatives Conference. Baltimore, 3-5 December 1991. *Alliance for Responsible CFC Policy*, Frederick, 1991, 49-58.
39. Esso. — *Fiche signalétique numéro 12323 : Dégraissant Actrel 1138L*. Pétrolière Impériale, Toronto, juillet 2000.
40. Niemeier R.W. — Petroleum, Coal Tar, and Related Products. In : E. Bingham, B. Cohrssen C.H. Powell, editors, *Patty's Toxicology, Volume 1*. John Wiley & Sons, New York, 5th edition, 2001, 763-828.
41. Lauwerys R.R. — *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*. Masson, Paris, 4^e édition, 1999, 961 p.
42. OCDE. — *Harmonized Integrated Classification System for Human Health and Environmental Hazards of Chemical Substances and Mixtures*. Organisation de coopération et de développement économiques [ENV/JM/MONO (2001) 6], Paris, 14 août 2001, 247 p.
43. IARC. — Some Organic Solvents, Resin Monomers and Related Compounds, Pigments and Occupational Exposures in Paint Manufacture and Painting. In : *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 47*. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1989, p. 43-77.
44. Trychta K., Sandberg D.A., Henry M., Dattao R. — *Evaluation of Environmentally Benign "Green" Solvent Versol™ Ethyl Lactate for Machine Shop Parts Cleaning and Degreasing*. Argonne National Laboratory, Argonne, 1999.
45. Hill E.A., Carter K.D., Jr. — An Alternative to Chlorinated Solvents for Cleaning Metal Parts. The 1993 International CFC and Halon Alternatives Conference. Stratospheric Ozone Protection for the 90's. Washington, 20-22 October 1993. *The Alliance for Responsible CFC Policy*, Frederick, 1993, 465-471.
46. Lundberg P. — Consensus Report for Some Lactate Esters. *Arbete och Hälsa*, 1999, 75-82.
47. OCDE. — *Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques*. Organisation de coopération et de développement économiques, Paris, 1993.
48. Purac. — *Safety Data Sheet N° EC 93/112 : Purasolv® EL*. Purac biochem, Gorinchem, The Netherlands, 2000, 7 p.
49. Bégin D., Gérin M. — *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, 1999, 46 p.
50. Lindell B. — Consensus Report for Dimethyl Adipate, Dimethyl Glutarate and Dimethyl Succinate. *Arbete och Hälsa*, 1999, 39-47.
51. USEPA. — *Vegetable Blanket Washes*. United States Environmental Protection Agency. Design for the Environment Program (EPA 744-F-96-014), Washington, 1996, 4 p.
52. Lißner L., editor — *SUBSPRINT - Substitution of Organic Solvents in the Printing Industry. Results of a European Innovation Project*. Kooperationsstelle Hamburg, Hamburg, 1997, 43 p.
53. Pearson R. — *The Safety of Fatty Acid Methyl Esters*. European Oleochemicals and Allied Products Group (APAG), European Chemical Industry Council (CEFIC), Brussels, 1997, 8 p.
54. Bartlett I.W., Dalton A.J.P., McGuinness A., Palmer H. — Substitution of Organic Solvent Cleaning Agents in the Lithographic Printing Industry. *Ann. Occup. Hyg.*, 1999, 43, 83-90.
55. Rasmussen P.B., Friis E. — *An LCA of vegetable cleaning agents used in the graphic industry. A pilot study*. Chemiewinkel, Research and Consultancy Centre on Chemistry, Occupational Health and Environment, University of Amsterdam, Amsterdam, 1994, 85 p.
56. Cragg S.T., Boatman R.J. — Glycol Ethers : Ethers of Propylene, Butylene Glycols, and Other Derivatives. In : E. Bingham, B. Cohrssen, C. H. Powell, editors. *Patty's Toxicology, Volume 7*. John Wiley & Sons, New York, 5th edition, 2001, 271-395.
57. Institut national de la santé et de la recherche médicale. — *Éthers de glycol : quels risques pour la santé?* Les Éditions Inserm, Paris, 1999.
58. Devillers J., Chezeau A., Cicoletta A., Thybaud E. — Environmental fate and ecotoxicological effects of glycol ethers. In : G. Wypych, editor. *Handbook of Solvents*. Chemtec Publishing, Toronto, 2001, 1169-1189.

59. Burow R.F. — Volatile Methyl Siloxanes (VMS) as Replacements for CFCs and Methyl Chloroform in Precision and Electronics Cleaning. The 1993 International CFC and Halon Alternatives Conference. Stratospheric Ozone Protection for the 90's. Washington, 20-22 October 1993. *The Alliance for Responsible CFC Policy*, Frederick, 1993, 654-661.
60. Dow Corning. — *Material Safety Data Sheet N° 03138542 : Dow Corning® OS-120*. Dow Corning Corporation, Midland, 3 June 1997, 6 p.
61. Dow Corning. — *Dow Corning OS Fluids : Designed to meet your toughest precision cleaning and carrier needs*. Dow Corning Corporation (Form N° 10-639-96), Midland, 1996.
62. Gouvernement du Canada. — Règlement sur les produits contrôlés (DORS/88-66). *Gazette du Canada Partie II*, 1988, 122, 551-589.
63. Sax N.I., Lewis R.J. — *Dangerous Properties of Industrial Materials, Volume III*. Van Nostrand Reinhold, New York, 7th edition, 1989.
64. Cassidy S.L., Stanton E.S. — In Vitro Skin Irritation and Corrosivity Studies on Organosilicon Compounds. *Journal of Toxicology. Cutaneous and Ocular Toxicology*, 1996, 15, 355-367.
65. BIBRA. — *Toxicity Profile : Polydimethylsiloxane*. TNO BIBRA International Ltd, Carshalton, UK, 1991.
66. Siddiqui W.H., Stump D.G., Reynolds V.L., Kirkpatrick D.T., Holson J.F., Meeks R.G. — One Generation Inhalation Reproductive Toxicity Study of Hexamethyldisiloxane (HMDS) in rats. *Toxicologist*, 2000, 54, 368.
67. Isquith A., Slesinski R., Matheson D. — Genotoxicity Studies on Selected Organosilicon Compounds : In Vitro Assays. *Food. Chem. Toxicol.*, 1988, 26, 263-266.
68. Dow Corning. — *Dow Corning® OS Fluids Product Stewardship Summary : Health, Safety, and Environmental Information*. Dow Corning Corporation (Form N° 10-678-96), Midland, 1996, 8 p.
69. USEPA. — Protection of Stratospheric Ozone. Final Rule. *Federal Register*, 1994, 59, 44240.
70. Bégin D., Lavoué J., Gérin M. — *La substitution des solvants par le diméthylsulfoxyde (DMSO)*. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (Rapport B-062), Montréal, 2002, 71 p.
71. Bégin D., Gérin M. — *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, 1999, 59 p.
72. Bégin D., Gérin M. — *La substitution des solvants par le d-limonène*. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (Rapport B-057), Montréal, 1999, 42 p.
73. SNBOSH. — *Occupational Exposure Limit Values. Ordinance of the Swedish National Board of Occupational Safety and Health containing Provisions on Occupational Exposure Limit Values, together with General Recommendations on the Implementation of the Provisions*. Swedish National Board of Occupational Safety and Health, Solna, 1997, 109 p.
74. USEPA. — Protection of Stratospheric Ozone. *Federal Register*, 1994, 59, 13044.
75. Altpeter J., Andersen S.O., Cooper M., Eckersley C., Ferguson L., Guth L., Lichtenberg L., McNeil Jr J., Pillar W., Sterian I., Szymanowski R., Wade R., Zatz M. — *No-Clean Soldering to Eliminate CFC-113 and Methyl Chloroform Cleaning of Printed Circuit Board Assemblies*. United States Environmental Protection Agency (EPA-430-B93-005), Washington, 1993, 92 p.
76. Trippe A.P. — Pulsed Light Flashlamp System for Paint Removal in Maintenance Stripping. Reducing Risk in Paint Stripping. Washington, 12-13 February 1991. *Economics and Technology Division. Office of Toxic Substances. United States Environmental Protection Agency*, Washington, 1991, 126-128.
77. Larson N. — Low Toxicity Paint Stripping of Aluminum and Composite Substrates. The First International Workshop on Solvent Substitution. Phoenix, AZ, 1993. *Noyes Data Corporation*, Park Ridge, 1990, 50-75.
78. Koelsch J.R. — Clean or Green? *Manufacturing Engineering*, 1992, 108, 75-78.
79. Baxter B., Karmali A., Riza F., Stelmanski J., Stephenson R., Szymanowski R., Vickers D., Woodwell B., Andersen S.O. — *Eliminating CFC-113 and Methyl Chloroform in Precision Cleaning Operations*. United States Environmental Protection Agency (EPA/400/1-91/018), Washington, 1991, 100 p.
80. Getty J., Wood L., Fairfield C. — Plasma Cleaning Integrated Circuit Packaging. *CleanTech*, 2001, 1 (4), 38-39.
81. Miller R. — Portable Laser Removes Aircraft Coatings. *CleanTech*, 2001, 1 (4), 39-41.

82. Hitchcock R.T., Murray W.E., Patterson R.M., Rockwell R.J. — Nonionizing Radiation. In : S. R. DiNardi, editor, *The Occupational Environment. Its Evaluation and Control*. American Industrial Hygiene Association, Fairfax, 1997, 491-580.
83. Clavier J.Y., Perrut M. — Le dioxyde de carbone (CO₂) : un solvant de remplacement de nombreux solvants organiques. Le remplacement des solvants dangereux : quelles alternatives? Paris, 5-6 décembre 1996. *Conservatoire national des arts et métiers*, Paris, 1996, 79.
84. Mc Coy M. — Industry intrigued by CO₂ as a solvent. *Chem. Eng. News*, 1999, 77, 11-13.
85. Bradley D. — Solvents get the big squeeze. *New Scientist*, 1994, 143, 32-35.
86. Purtell R., Rothman L., Eldridge B., Chess C. — Precision parts cleaning using supercritical fluids. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 1993, 11, 1696-1701.
87. Mc Coy M. — Cleaner Chemistry for Cleaner Chips. *Chem. Eng. News*, 2001, 79, 10.
88. Murphy I.P. — Alternative Technologies Special Report. Blue Skies Ahead? *American Drycleaner*, March 1999, 66.
89. Hoy K., Pelgrims J. — Unicarb™ System for Spray Coatings : A Contribution to Pollution Prevention. XIX^e AFTPV Congress : Eurocoat 91. Nice (France), 1991. *Association française des techniciens des peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles et adhésifs*, Paris, 1991, 122-130.
90. Leitner W. — Reactions in Supercritical Carbon Dioxide (scCO₂). In : *Topics in Current Chemistry, Volume 206 : Modern Solvents in Organic Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 1999, 107-132.
91. Salerno C. — Ingenuity that can be duplicated : How Xerox Corporation Cleans. *CleanTech*, 2001, 1 (3), 12-17.
92. Arle P.G. — The Power of Crystals : The Kinder, Gentler Strength of Baking Soda. *Parts Cleaning*, 1999, 3 (7), 14-22.
93. Fournier C., Fortin G., Hoang N., Breton M., Lapointe É. — *Le décapage au jet d'abrasif*. Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec (DC 200-16191 (96-09)), Québec, 1996, 101 p.
94. Dupont J., Consorti C.S., Spencer J. — Room Temperature Molten Salts : Neoteric « Green » Solvents for Chemical Reactions and Processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2000, 11, 337-344.
95. Earle M.J., Seddon K.R. — Ionic Liquids. Green Solvents for the Future. *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 1391-1398.
96. Freemantle M. — Designer Solvents. Ionic Liquids May Boost Clean Technology Development. *Chem. Eng. News*, 1998, 76, 32-37.
97. Ritter S.K. — Green Chemistry. *Chem. Eng. News*, 2001, 79, 27-34.
98. Anonyme. — Peinture sans solvant sur le bois. *Science & Vie*, 1999, 984, 35.
99. Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas S.P. — *Organic Coatings : Science and Technology. Volume II : Applications, Properties, and Performance*. John Wiley & Sons, New York, 1994, 383 p.
100. Ménard L., St-Pierre D. — La prévention des lésions associées au procédé de peinture par poudre sèche : un programme d'intervention de la CSST. 18^e Congrès de l'AQHSST. Hull, 1-3 mai 1996. *Association québécoise pour l'hygiène, la santé et la sécurité du travail*, Anjou, 1996, 125-130.
101. Daoust C., Forest J. — Programme d'intervention intégré sur le poudrage électrostatique : l'évaluation environnementale de contaminants ciblés. 21^e Congrès de l'AQHSST. Montréal, 28-30 avril 1999. *Association québécoise pour l'hygiène, la santé et la sécurité du travail*, Anjou, 1999, 346-351.
102. ACGIH. — 1,3,5-Triglycidyl-s-triazinetriène. In : *Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices*. (Sixth edition) American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, 1997, 1-7.
103. CSST. — *Poudrage électrostatique. Matériel et mesures de sécurité*. Commission de la santé et de la sécurité du travail, vice-présidence à la programmation et à l'expertise-conseil, Direction de la prévention-inspection (DC 500-200), Montréal, 1996, 6 p.
104. USEPA. — *Pollution Prevention in the Paint and Coatings Industry*. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Center for Environmental Research Information (EPA/625/R-96/003), Cincinnati, 1996, 189 p.

105. Skeist I., editor. — *Handbook of Adhesives*. Van Nostrand Reinhold, New York, 3rd edition, 1990.
106. PNPPRC. — *Hot Melt Adhesives Technology Review*. Pacific Northwest Pollution Prevention Resource Center, Seattle, 1998.
107. USEPA. — *Best Management Practices for Pollution Prevention in the Slabstock and Molded Flexible Polyurethane Foam Industry*. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory (EPA/625/R-96/005), Cincinnati, 1996, 49 p.
108. Pengelly I., Groves J., Northage C. — An investigation into the composition of products evolved during heating of hot melt adhesives. *Ann. Occup. Hyg.*, 1998, 42, 37-44.
109. TURI. — *Alternatives to Petroleum- and Solvent-Based Inks (Fact Sheet 6)*. Toxics Use Reduction Institute; University of Massachusetts, Lowell, 1994.
110. Nethercott J.R., Nosal R. — Contact dermatitis in printing tradesmen. *Contact Dermatitis*, 1986, 14, 21-28.
111. Lavoué J., Bégin D., Gérin M. — *La substitution des solvants par les nettoyants aqueux. Le dégraissage des métaux*. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (Rapport B-064), Montréal, 2002.
112. Lynn J.L. — Detergency. In : J. I. Kroschwitz, editor, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 7*. John Wiley & Sons, New York, fourth edition, 1996, 1072-1117.
113. Lynn J.L., Bory B.H. — Surfactant. In : J. I. Kroschwitz, editor, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 23*. John Wiley & Sons, New York, fourth edition, 1996, 478-541.
114. Jakobi G., Lohr A., Schwuger M.J., Jung D., Fischer W.K., Gerike P., Kunstler K. — Detergents. In : W. Gerhartz, editor, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A8*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, fifth completely revised edition, 1985, 315-448.
115. Mc Laughlin M.C., Zisman A.S. — *The Aqueous Cleaning Handbook*. The Morris-Lee Publishing Group, Rosemont, 1998, 121 p.
116. Peterson D.S. — *Practical Guide to Industrial Metal Cleaning*. Hanser Gardner Publication, Cincinnati, 1997, 207 p.
117. Morris M., Wolf K. — *Water-based parts washer systems : a guidance program for users*. Institute for Research and Technical Assistance's Pollution Prevention Center, Santa Monica, 1998.
118. Talmage S.S. — *Environmental and Human Safety of Major Surfactants : Alcohol Ethoxylates and Alkylphenol Ethoxylates*. Lewis Publishers, Boca Raton, 1994, 374 p.
119. Gloxhuber C., Künstler K., editors. — *Anionic Surfactants Biochemistry, Toxicology, Dermatology*. Marcel Dekker, New York, 1992.
120. International Programme on Chemical Safety. — *Environmental Health Criteria 169 : Linear Alkylbenzene Sulfonates and Related Compounds*. World Health Organization, Geneva, 1996, 328 p.
121. Karlberg A.T., Bergh M. — Common surfactants form contact allergens at normal handling and storage. *Am. J. Ind. Med.*, 1999, 36 (S1), 134-135.
122. Pierce J.O. — Alkaline Materials. In : G. D. Clayton and Clayton, F. E., editors, *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Volume 2, Part A*. John Wiley & Sons, New York, fourth edition, 1993, 755-782.
123. Sørensen F., Styhr Petersen H.J. — Formulation and Recycling of Water-Based Degreasing Agents : Effects on Occupational Health and Environmental Protection. *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 1994, 11, 361-370.
124. TerraChoice. — *Programme Choix environnemental : nettoyants industriels et commerciaux (PCE-57)*. Cabinet conseil en environnement TerraChoice, Ottawa, 1997.
<http://www.environmentalchoice.com>
125. Anonyme. — *Green Seal Standards : Cleaning/Degreasing Agents (GS-34)*. Green Seal, Washington, 1999. <http://www.greenseal.org/standards/cleaning-degreasing.htm>
126. Thomas K., Laplante J., Buckley A. — *Guidebook of Part Cleaning Alternatives*. Toxics Use Reduction Institute, University of Massachusetts Lowell and Office of Technical Assistance, Executive Office of Environmental Affairs, Commonwealth of Massachusetts, Lowell, 1997.
127. Anonyme. — Waterborne Coatings. *Paint & Coatings Industry*, June 2001, 17, 84.

128. Huang E.W. — Research, Development, and Demonstration of Zero-VOC Wood Coatings. First North American Conference & Exhibition on Emerging Clean Air Technologies and Business Opportunities. Toronto, 26-30 September 1994. 1994, 1-9.
129. Charretton M. — Peinture en phase aqueuse (ou peintures à l'eau) : composition, risques toxicologiques, mesures de prévention. *Cahiers de notes documentaires*, 1987, 128, 417-428.
130. Hansen M.K., Larsen M., Cohn K.H. — Waterborne paints : A review of their chemistry and toxicology and the results of determinations made during their use. *Scand. J. Work Environ. Health*, 1987, 13, 473-485.
131. Mehta H. — *A Comparative Evaluation of Solvent and Water Borne Interior Building Paints*. Health and Safety Executive (HSE Contract Research Report N° 32/1991 to The Paint Research Association, Teddington, UK), Bootle, UK, 1991, 46 p.
132. NPPR. — *Waterborne Adhesives*. National Pollution Prevention Roundtable, Research and Transfer Technology Workgroup, Washington, 2000.
<http://www.p2.org/workgroup/research/index3.html>
133. Gérin M., Huneault C., Villemure L., Binette L., Mirza T., Bégin D. — Substitution des solvants : l'exemple du collage de la mousse de polyuréthane. 20^e Congrès de l'AQHSST. Laval, 13-15 mai 1998. *Association québécoise pour l'hygiène, la santé et la sécurité du travail*, Anjou, 1998, 96-101.
134. Bégin D., Gérin M. — *Substitution des solvants : études de cas d'implantation*. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (R-269), Montréal, 2001.
135. Marcus A., Geffen D. — *The Deluxe Corporation's PrintWise System : An Innovative Solution to a Long-Standing Environmental Problem*. National Pollution Prevention Center for Higher Education, University of Michigan, Ann Arbor, 1998, 10 p.
136. USEPA. — *EPA Office of Compliance Sector Notebook Project : Profile of the Printing and Publishing Industry*. United States Environmental Protection Agency, Office of Enforcement and Compliance Assurance (EPA/310-R-95-014), Washington, 1995, 111 p.
137. Heitbrink W.A., Verb R.H., Fischback T.J. — A comparison of conventional and High-Volume-Low-Pressure Spray Painting Guns. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1996, 57, 304-310.
138. Schweitzer B.D., Molchany J.E., Fischer R.J., Summerson L.A. — *Environmental Technology Verification Report : Laser Touch and Technologies, LLC Laser Touch™ Model LT-B512*. Prepared by the National Defense Center for Environmental Excellence, Operated by Concurrent Technologies Corporation, for US Environmental Protection Agency Under Contract N° DAAE30-98-C-1050 with the US Army (TACOM-ARDEC) via EPA Interagency Agreement N° DW1938399, Johnstown, May 2000.
139. Gray D., Durkee J. — Enclosed Cleaning Systems. In : B. Kanegsberg, E. Kanegsberg, editors, *Handbook of Critical Cleaning*. CRC Press, Boca Raton, 2001, p. 297-308.
140. Adenis C. — *Substitution des solvants de dégraissage industriels visés par le protocole de Montréal chez Renault VI. Le remplacement des solvants dangereux : quelles alternatives?* Paris, 5-6 décembre 1996. Conservatoire national des arts et métiers, Paris, 1996, 47-55.
141. Lemen R.A. — Unsaturated Halogenated Hydrocarbons. In : E. Bingham, B. Cohnssen, C.H. Powell, editors. *Patty's Toxicology, Volume 5*. New York, 5th edition, 2001, 205-297.

Annexe

Annexe

Hygiène et sécurité du travail
et de l'environnement
pour quatorze solvants substitutifs
et pour divers procédés de rechange

Tableau 10 - Propriétés physico-chimiques de quatorze solvants substitutifs

Nom	HFC-225 ¹	HFC-4310MEE ²	HFE-7100 ³	PCBT ⁴	I-Bp ⁵	Isolar H ⁶	Cypar 9 ⁷
Formule chimique	CF ₃ CF ₂ CCl ₂ H CF ₂ ClCF ₂ CFCIH	CF ₃ (HCF) ₂ CF ₂ CF ₃	CF ₃ (CF ₂) ₃ OCH ₃ + (CF ₃) ₃ CFCF ₂ OCH ₃	CF ₃ C ₆ H ₄ Cl	CH ₃ (CH ₂) ₂ Br	Mélange d'hydrocarbures isoparaffiniques	Mélange d'hydrocarbures alicycliques
N° CAS ⁸	422-56-0 507-55-1	138495-4-2-8	163702-08-7 163702-07-6	98-56-6	106-94-5	64742-48-9	68553-14-0
Masse moléculaire ⁹	202,94	252	250	180,6	123,0	152	-
Densité ¹⁰	1,55 ₂₅	1,58 ₂₅	1,52 ₂₀	1,34 ₂₅	1,35 ₂₀	0,756 - 0,761 ₁₆	0,78
Point d'ébullition ¹¹	54	55	61	139	71	171 - 191	138 - 160
Tension de vapeur ¹²	38 ₂₅	30 ₂₅	28 ₂₅	0,7 ₂₀	14,9 ₂₀	0,1 ₂₀	0,9 ₂₀
Chaleur de vaporisation ¹³	25,3 ₅₄	32,7 ₅₅	31,4 ₆₁	37,5 ₃₉	31,9 ₂₅	-	-
Taux d'évaporation ¹⁴	90 (ether = 100)	-	-	0,9 ₂₅	6,2	< 0,1	0,64 ₂₀
Viscosité ¹⁵	0,59 ₂₅	0,67	0,61 ₂₅	0,79 ₂₅	0,49 ₂₅	1,29 ₂₅	-
Tension superficielle ¹⁶	16,2 ₂₅	14,1	13,6 ₂₅	25 ₂₅	25,9 ₂₀	24,9 ₂₅	-
δ _d ¹⁷	14,1 (δ _l)	-	-	14,9 (δ _l)	16,0	14,9 (δ _l)	-
δ _p ¹⁷	4,1 _{4,25}	7-10	-	-	6,5	4,7	-
δ _h ¹⁷	Aucun	Aucun	Aucun	43	8,09 ₂₅	2,00 - 2,02 ₂₅	-
Constante diélectrique ¹⁸	31	9	10	64	Aucun	53	24
Point d'éclair ¹⁹	-	-	-	-	-	-	-
Indice n _D ²⁰	-	-	-	-	125	27	41

1. Hydrochlorofluorocarbure-225, commercialisé par la société *Asahi Glass*, Tokyo.

2. Hydrochlorofluorocarbure-4310MEE, commercialisé sous la marque *Verrol XF* par la société *DuPont*, Wilmington.

3. Hydrofluoroether-7100, commercialisé sous la marque *Novec* par la société *3M*, Minneapolis.

4. Perchlorobenzotrifluorure, commercialisé jusqu'à récemment par la société *Oxydenital Chemical*, Dallas.

5. Bromopropane.

6. Commercialisé par la société *Exxon*, Houston.

7. Commercialisé par la société *Shell Chemical*, Houston.

8. Numéro d'enregistrement du *Chemical Abstracts Service*, une division de l'*American Chemical Society* (Columbus, OH).

9. Masse moléculaire relative, sans unité.

10. g. cm⁻³. La température de référence est indiquée en °C en indice.

11. °C à 1 atm ou 101,3 Pa.

12. kPa. La température de référence est indiquée en °C en indice.

13. kJ mol. La température de référence est indiquée en °C en indice.

14. Acétate de butyle normal = 1 à 25 °C, sans unité.

15. centipoise (cP). La température de référence est indiquée en °C en indice.

16. dyne. cm⁻¹. La température de référence est indiquée en °C en indice.

17. Paramètres de solubilité de Hansen en (J. cm³)^{1/2}. δ_d = composante de dispersion, δ_p = composante polaire, δ_h = composante de liaison hydrogène, δ_t = racine carrée de la somme des carrés des trois composantes = paramètre de Hildebrand

18. Sans unité. La température de référence est indiquée en °C en indice.

19. °C. Diverses méthodes de détermination sont utilisées, ce qui peut introduire des différences de quelques °C.

20. Indice Kauri-butanol, déterminé selon la méthode ASTM D-1133 (*American Society For Testing and Materials*, West Conshohocken).

Tableau 10 - Propriétés physico-chimiques de quatorze solvants substitués (suite)

Nom	Lactate d'éthyle	DBE ¹	Soyate de méthyle	Décaméthyltétrasilaou e ²	DMSO ¹	NMP ¹	d-Limonène
Formule chimique	CH ₃ CH(OH)- COOCH ₂ CH ₃	CH ₃ OOC-(CH ₂) _{4,3,2} COO-CH ₃	Mélange d'esters en C ₁₆ -C ₁₈	(CH ₃) ₃ Si (OSi (CH ₃) ₂) ₃ CH ₃	(CH ₃) ₂ SO	C ₅ H ₉ ON (lactame)	C ₁₀ H ₁₆ (terpène)
N° CAS	97-64-3	627-93-0 1119-40-0 106-65-0	67784-80-9	141-62-8	67-68-5	872-50-4	5989-27-5
Masse molaire	118,13	174,20 160,17 146,14	-	310	78,13	99,13	136,24
Densité	1,03 ₂₀	1,06; 1,09; 1,12	0,87 ₂₅	0,85 ₂₅	1,10 ₂₀	1,03 ₂₅	0,84 ₂₀
Point d'ébullition	154	230; 214; 196	329 - 347	194	189	202	179
Tension de vapeur	0,22 ₂₀	0,008; 0,01; 0,04	< 0,1 ₇₂	0,06 ₂₅	0,08 ₂₅	0,045 ₂₅	2,67 ₆₈
Chaleur de vaporisation	46,4 ₁₅₄	58; 54; 52	0,28 kJ/g	40,4 ₁₉₄	43,1 ₁₈₉	54,5 ₂₀	48,1 ₂₅
Taux d'évaporation	0,22	0,004; 0,009; 0,026	0,005	0,15	0,026	< 0,1	0,25
Viscosité	2,4 ₂₅	2,7 ₂₅	7,3 ₁₆	1,3 ₂₅	2,2 ₂₀	1,7 ₂₀	0,9 ₂₅
Tension superficielle	29 ₂₀	35,1; 35,6; 34,6	-	17,3 ₂₅	43,7 ₂₀	40,7 ₂₅	27,3 ₂₃
δ _o	16,0	17; 17; 17	16,2		18,4	18,0	16,2
δ _p	7,6	+3; 4,7; 5,1	4,9		16,4	12,3	4,9
δ _H	12,5	9,2; 9,8; 10,2	5,9		10,2	7,2	0
Constante diélectrique	13,1 ₂₀	6,8 ₄₀ 7,87 ₂₀ 7,19 ₂₀	-		48,9 ₂₀	32,2 ₂₅	2,4 ₂₅
Point d'éclair	59	113; 107; 94	218	57	87	91	48
Indice K ³	> 1 000	51 (mélange)	58	13,4	-	> 300	67

1. Dibasic Esters = esters d'acides dicarboxyliques incluant l'adipate diméthyle, le glutarate diméthyle et le succinate diméthyle.

2. Commercialisé sous le nom OS-30 par la société *Dorr Corning*, Midland.

3. Diméthylsulfoxyde.

4. N-Méthyl-2-pyrrolidone.

Tableau 11 - Utilisations et remarques d'hygiène et de sécurité du travail et de l'environnement pour quatorze solvants substitués

Substance	Utilisation	Sécurité et hygiène du travail	Environnement
HCFC-225	Nettoyage de précision, défluxage	Hépatotoxique VLE ² : 50 ppm (mélange des isomères, Asahi Glass)	PDO ³ : 0,03, bannissement prévu PRG ⁴ : 370 (mélange des isomères)
HFC-4310mee	Nettoyage de précision, défluxage	Irritation (peau, yeux), stimulation puis dépression du SNC, arythmie cardiaque VLE : 200 ppm, 400 ppm Plafond (Dupont)	PDO : nul PRG : 1 300
HFE-7100	Nettoyage de précision, défluxage	Légèrement hépatotoxique VLE : 750 ppm (WEEL)	PDO : nul PRG : 320
PCBT ⁵	Dégraissage métallique, fabrication de peinture, encres et adhésifs	Toxicité hépatique et rénale VLE : 25 ppm (OxyChem)	PDO : nul PFO ⁶ négligeable
1-Bromopropane	Nettoyage de précision, défluxage, dégraissage métallique	Neurotoxique et reprotoxique VLE : 3-100 ppm (fabricants)	PDO : controversé PRG : 0,3 PFO : non négligeable
Isopar H (nom déposé, Exxon)	Dégraissage métallique, fabrication de revêtements et encres	Irritation des yeux, voies respiratoires et de la peau VLE : 300 ppm (Exxon)	PDO : nul PFO : 0,12
Cypar 9 (nom déposé, Shell)	Dégraissage métallique, fabrication de revêtements et encres	Irritation des voies respiratoires, yeux, peau	PDO : nul PFO non négligeable

1. Hydrochlorofluorocarbure.

2. Valeur limite d'exposition : concentration moyenne pondérée sur 8 heures sauf indication contraire.

3. Potentiel de déplétion de la couche d'ozone par rapport au CFC-11 = 1.

4. Potentiel de réchauffement global par rapport du CO₂ = 1 sur un horizon de 100 ans.

5. Hydrofluorocarbure.

6. Hydrofluoréthyl.

7. Parachlorobenzotrifluorure ou parachlorotrifluorométhylbenzène.

8. Potentiel de formation d'ozone troposphérique.

Tableau 11 - Utilisations et remarques d'hygiène et de sécurité du travail et de l'environnement pour quatorze solvants substitués (suite)

Substance	Utilisation	Sécurité et hygiène du travail	Environnement
Lactate d'éthyle	Nettoyage de précision, nettoyage et dégraissage métallique, fabrication de revêtements très garnissants	Irritation des muqueuses VLE : 5 ppm (Suède)	PDO : nul PFO : 0,03 Facilement biodégradable
Esters d'acides dicarboxyliques (DBE ¹)	Décapage, nettoyage et dégraissage métallique, fabrication de peinture	Vision brouillée VLE : 1,5 ppm (DBE totaux, 3M)	PDO : nul PFO : 0,05
Soyate de méthyle	Dégraissage métallique	Irritation (yeux, peau)	PDO : nul COV ² : 64 g/L méthode USEPA n° 24; approuvé SNAP ³
Décaméthyltétraisiloxane	Nettoyage de précision	Irritation oculaire VLE : 200 ppm (Dow Corning)	PDO : nul PFO et PRG faibles
Diméthylsulfoxyde	Décapage et nettoyage métallique	Passage transcutané Irritation cutanée VLE : 50 ppm (Suède)	PDO : nul PFO : 0,23
N-Méthyl-2-pyrrolidone	Décapage et nettoyage métallique	Passage transcutané Foetotoxicité WEEL : 10 ppm	PDO : nul PFO : 0,21
d-Limonène	Nettoyage de précision et dégraissage métallique	Allergie cutanée (produits d'auto-oxydation), hépatotoxique VLE : 25 ppm (Suède)	PDO : nul PFO : 0,95

1. *Dibasic Esters*.

2. Composé organique volatil qui réagit photochimiquement dans l'atmosphère avec production d'ozone troposphérique.

3. *Significant New Alternatives Policy* : programme de l'agence de protection de l'environnement des États-Unis qui liste les substances acceptables pour remplacer les substances appauvrissant la couche d'ozone stratosphérique.

Tableau 12 - Utilisations et remarques d'hygiène et de sécurité du travail et de l'environnement pour divers procédés de rechange

Procédé	Utilisation	Hygiène et sécurité du travail	Environnement
Technologies sans nettoyage	Électronique, usinage (tube vortex)		
Imprimerie	Lithographie sans eau ¹		
<i>Appel à des conditions physiques particulières</i>			
Chaleur	Décapage de crochets de convoyeur (chaîne de peinture)	Brûlures Émanations des produits de pyrolyse des fours à l'ouverture	Émission atmosphérique des produits de pyrolyse
Vide	Déshuilage thermique		
Ultraviolet et ozone	Nettoyage de précision	Rayonnements non ionisants, O ₃	
Plasma	Nettoyage de précision	Circuit fermé	
Laser	Décapage d'avions	Rayonnements non ionisants	
Dioxyde de carbone supercritique et sous forme de liquide à haute pression	Nettoyage de précision, nettoyage à sec, peinture, extraction	Asphyxie (dégagement de CO ₂)	
Abrasifs (neige ou glace carbonique, amidon, rafle, glace, plastique...)	Décapage de peinture	Explosion de poussières, bruit, pneumoconiose?	Gestion des déchets d'abrasifs souillés de peinture
Liquides ioniques	Solvant d'extraction, catalyse, synthèse	Mal documenté	Pas de COV
<i>Solides et poudres</i>			
Peintures en poudre	Fabrication d'équipement métallique d'origine, thermolaquage sur bois	Explosion de poussières; toxicité spécifique des composantes de la peinture	
Adhésifs thermofusibles	Mousse de polyuréthane, bois, carton, matériel électrique et électronique, emballage	Brûlures, émanations lors du surchauffage	
Peintures activées par UV et faisceau d'électrons	Substrats délicats à géométrie simple	Radiations ionisantes et non ionisantes	

1. La lithographie sans eau ou offset à sec est un procédé d'impression sans mouillage utilisant des clichés en léger relief. Les solutions de mouillage traditionnelles contenant de l'eau, de l'alcool isopropylique et parfois des éthers de glycol sont éliminées avec ce procédé. Voir : <http://www.waterless.org>

Tableau 12 - Utilisations et remarques d'hygiène et de sécurité du travail et de l'environnement pour divers procédés de recharge (suite)

Procédé	Utilisation	Hygiène et sécurité du travail	Environnement
Adhésifs activés par UV et faisceau d'électrons	Électronique, produits de consommation, emballage...	Radiations ionisantes et non ionisantes	
Encres activées par UV et faisceau d'électrons	Offset, sérigraphie, flexographie, héliogravure	Radiations ionisantes et non ionisantes	
<i>Produits et procédés à base d'eau</i>			
Nettoyage et décapage à l'eau pure	Fabrication de disques durs d'ordinateurs, décalaminage, entretien des navires	Projection oculaire	Gestion des déchets de peinture, de calamine
Nettoyants aqueux	Nettoyage de précision, électronique, dégraissage métallique	Irritation oculaire et cutanée	Gestion des effluents
Nettoyants semi-aqueux	Nettoyage de précision, électronique, dégraissage métallique	Toxicité spécifique du solvant inclus dans le système nettoyant	Émissions de COV
Peintures en phase aqueuse	Bâtiment, meuble, fabrication d'automobile	Toxicité spécifique des solvants inclus dans le revêtement	Faibles émissions de COV Gestion des effluents de nettoyage
Adhésifs en phase aqueuse	Mousse de polyuréthane, meuble, construction		
Encres en phase aqueuse	Flexographie, héliogravure	Toxicité spécifique des solvants inclus dans les encres	Faibles émissions de COV Gestion des déchets de nettoyage
<i>Réduction de l'utilisation des solvants</i>			
Revêtements très garmissants	Peintures anticorrosion	Toxicité spécifique des polymères et diluants réactifs	
Technologies de pulvérisation des revêtements	Fabrication d'équipement d'origine, reconditionnement de surfaces diverses (p. ex. meuble, automobile)	Toxicité spécifique des aérosols Projection violente de peinture (pulvérisation sans air)	Faibles émissions de COV
Appareils étanches	Dégraissage métallique	Manipulation des solvants hors des appareils	
Chiffons preimprégnés	Nettoyage et dégraissage manuels	Contact cutané	Gestion des chiffons souillés