

COLLECTION

MÉDECINE DU TRAVAIL

Solvants industriels

Santé, sécurité,
substitution

M. Gérin

 MASSON

Solvants industriels
Santé, sécurité, substitution

CHEZ LE MÊME ÉDITEUR

Dans la même collection

GUIDE PRATIQUE D'EXPLORATION FONCTIONNELLE RESPIRATOIRE, par A. PERDRIX, A. MAÎTRE. 2001, 2^e édition, 192 pages.

AMIANTE ET PATHOLOGIE PROFESSIONNELLE, par J. AMEILLE, P. BROCHARD, J.-C. PAIRON. 2000, 200 pages.

SANTÉ, SÉCURITÉ AU TRAVAIL ET FONCTIONS PUBLIQUES, par A. DÔMONT. 2000, 248 pages.

LES MALADIES RESPIRATOIRES D'ORIGINE PROFESSIONNELLE, par Y. MARTINET, D. ANTHOINE, G. PETIET. 1999, 2^e édition, 304 pages.

HANDICAP ET MÉDECINE DU TRAVAIL, par F. ROSSIGNOL, D. FOLLIOT. 1998, 144 pages.

FIABILITÉ HUMAINE ET SITUATION DE TRAVAIL, par F. KERAVEL. 1997, 160 pages.

SOMMEIL, VIGILANCE ET TRAVAIL, par D. LÉGER, C. GUILLEMINAULT. 1997, 160 pages.

PROGRAMMES DE CONSERVATION DE L'AUDITION. ORGANISATION EN MILIEU INDUSTRIEL, par J. MALCHAIRE. 1994, 176 pages.

PATHOLOGIE PÉRIARTICULAIRE PAR HYPERSOLLICITATION PROFESSIONNELLE. MEMBRES SUPÉRIEURS, par M. PUJOL. 1993, 176 pages.

LE TRAVAIL EN AMBIANCE CHAUDE. PRINCIPES, MÉTHODES, MISE EN ŒUVRE, par P. MAIRIAUX, J. MALCHAIRE. 1990, 184 pages.

Autres ouvrages

TOXICOLOGIE INDUSTRIELLE ET INTOXICATIONS PROFESSIONNELLES, par R.-R. LAUWERYS. 1999, 4^e édition, 992 pages.

TOXIQUES NUCLÉAIRES, par P. GALLE. 1998, 2^e édition, 424 pages.

MALADIES RESPIRATOIRES, par P. GODARD, J. BOUSQUET, F.-B. MICHEL, C. PRÉFAUT, J.-P. SÉNAC. *Collection des Précis de Médecine*. 1993, 848 pages, 379 figures.

COLLECTION
**MÉDECINE
DU TRAVAIL**

sous la direction de
Françoise Conso et Alain Bergeret

Solvants industriels

Santé, sécurité, substitution

M. Gérin

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

Préfaces de J.-Y. Savoie et A. Bergeret

 **MASSON**



Ce logo a pour objet d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, tout particulièrement dans le domaine universitaire, le développement massif du « photocopillage ». Cette pratique qui s'est généralisée, notamment dans les établissements d'enseignement, provoque une baisse brutale des achats de livres, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que la reproduction et la vente sans autorisation, ainsi que le recel, sont passibles de poursuites. Les demandes d'autorisation de photocopier doivent être adressées à l'éditeur ou au Centre français d'exploitation du droit de copie : 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris. Tél. : 01 44 07 47 70.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays.

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle par quelque procédé que ce soit des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle).

© *Masson, Paris, 2002*
ISBN : 2-294-00297-0

MASSON S.A. - 120, bd Saint-Germain, 75280 Paris Cedex 06

Solvants industriels

M. Gérin

Les solvants industriels, utilisés dans un grand nombre de secteurs économiques, constituent une préoccupation majeure pour les responsables de la santé et de la sécurité au travail. Leurs propriétés irritantes, leurs effets toxiques sur le système nerveux et les appareils d'épuration (reins, foie), leur rôle dans la pollution ou leur risque d'explosion ou d'incendie sont bien connus. Cet ouvrage fait le point sur la prévention des risques professionnels associés aux solvants, notamment avec l'introduction des méthodes de substitution, solvants de remplacement et procédés alternatifs.

Après un rappel des effets sanitaires et environnementaux des grandes familles de solvants, de leurs utilisations et de leurs caractéristiques physico-chimiques, les auteurs exposent et analysent les nouveaux outils envisageables en matière de sûreté d'utilisation des produits solvants, et de substitution en général, pour se concentrer ensuite sur les procédés de ventilation, la protection des personnes exposées et la prévention des risques d'inflammabilité des solvants en milieu de travail. Enfin, plusieurs éléments pratiques complètent cet ouvrage, portant sur les fiches signalétiques professionnelles et autres sources d'information pour l'entreprise.

Par son apport d'informations théoriques et pratiques ainsi que ses analyses méthodiques, cet ouvrage représente un texte de référence parfaitement adapté aux attentes des médecins du travail, hygiénistes et de tout professionnel impliqué dans la prévention des accidents et la protection de l'environnement.

Michel Gérin est directeur du Département de santé environnementale et santé au travail de la Faculté de médecine de l'Université de Montréal.

Retrouvez
tous les ouvrages Masson sur
www.masson.fr



Liste des collaborateurs

BARIL Marc, Direction des Opérations, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), Montréal

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

BONNEVILLE Jean-Pierre, Directeur de l'ingénierie et de la prévention, Groupement technique des assureurs, Montréal

DUROCHER Louis-Philippe, Centre hospitalier, Université de Montréal

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

LARA Jaime, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), Montréal

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

LAZURE Louis, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), Montréal

PILLIÈRE Florence, Département Études et assistance médicales, Institut national de recherche et de sécurité (INRS), Paris

SMITH Simon, Division des produits d'hygiène industrielle et de sécurité environnementale, 3M Canada, Brockville

VENNES Mireille, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), Montréal

Le Professeur Gérin aimerait remercier l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail qui a financé ses recherches et appuyé la rédaction de cet ouvrage.

Préface

« Trop d'analyse paralyse » a-t-on déjà entendu en boutade pour dénoncer les excès d'une certaine hygiène industrielle trop axée sur l'évaluation de l'exposition pour avoir le temps de faire de la prévention à la source. Quand le législateur québécois a inscrit en 1979 l'objectif de l'élimination des dangers à la source en exergue de la Loi sur la santé et la sécurité du travail et, dans la foulée, créé en 1980 l'Institut de recherche en santé et en sécurité du travail (IRSST), les conditions étaient réunies pour favoriser la recherche... à la source.

En santé au travail, la substitution n'est pas nouvelle puisque déjà en 1781 le chimiste français Guyton de Morveau préconisait la substitution du blanc de plomb par l'oxyde de zinc comme pigment dans les peintures. Quant aux solvants, comme le dit Michel Gérin dans son chapitre d'introduction, ce sont de « vieilles connaissances », ubiquitaires dans le milieu de travail, et qui causent des maux de tête non seulement aux travailleurs mais aussi aux préventeurs. Il faut pourtant reconnaître que le coup d'accélérateur pour l'élimination des dangers des solvants est venu au début des années 80 sous la forme d'un nouvel obstacle à franchir : une couche d'ozone à réparer à laquelle les solvants n'étaient pas étrangers. Cette irruption de l'environnement dans la problématique solvant et santé-sécurité du travail, n'a fait que se confirmer depuis : smog photochimique, réchauffement climatique, pollution de l'air et de l'eau.

Ce sont les problèmes concrets des entreprises, reliés à la recherche de solutions de remplacement à la fois vertes et sanitaires, qui ont mené, il y a dix ans, au développement des activités de recherche de l'équipe de l'Université de Montréal, en partenariat avec les intervenants des secteurs publics et privés, et avec l'appui financier et stratégique de l'IRSST. Plusieurs rapports, publications, séminaires, colloques et années plus tard, une nouvelle synthèse « solvants » s'imposait. D'autant plus que l'Institut s'active également dans le développement des autres méthodes de prévention que sont la ventilation et les équipements de protection individuelle auquel l'ouvrage fait une large place ainsi qu'au danger d'incendie et à l'information en entreprise, couverts par divers collaborateurs québécois et français.

L'IRSST est fier de s'associer à cette publication qui confirme, si certains en doutaient encore, l'entreprise multidisciplinaire que représente la prévention.

Jean-Yves SAVOIE
Directeur général
Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail (IRSST)
Montréal (Québec)

Préface

Michel Gérin a une formation d'ingénieur chimiste et est professeur de santé environnementale et santé au travail à la Faculté de médecine de l'Université de Montréal. C'est un chercheur internationalement reconnu dans le domaine de l'évaluation des expositions industrielles. Son ouvrage, qui traite de la santé, de la sécurité lors de l'utilisation des solvants industriels ainsi que de leur substitution est original et comble un manque. Il ne s'agit en effet ni d'un manuel de toxicologie, ni d'un livre technique destiné à des spécialistes des domaines de la ventilation, de la lutte contre les incendies ou de la protection cutanée. Le pari, accepté par les Éditions Masson, a été que les différents chapitres, rédigés par Michel Gérin ou sous sa direction, permettent au médecin chargé de sauvegarder la santé de personnes amenées à manipuler des solvants d'acquérir des connaissances non directement médicales mais nécessaires à l'orientation de ses décisions et conseils.

Le lecteur trouvera ainsi dans ce livre, après un rappel général sur les caractéristiques des solvants et leurs effets délétères, différents chapitres qui traitent de tous les domaines de la protection contre les solvants. Le nombre et la variété des solvants étant fort étendus, un chapitre traite des sources d'information disponibles sur les solvants et de l'information des utilisateurs. Les chapitres concernant la ventilation, la protection respiratoire, la protection cutanée, abondamment complétés de croquis et de figures explicatives, permettent ensuite de mieux comprendre les indications, les choix techniques, l'efficacité, les contraintes, les limites et finalement d'orienter les choix des dispositifs et équipements de sécurité.

Une autre facette intéressante de cet ouvrage est de déborder du strict cadre des risques au travail pour élargir la réflexion aux aspects environnementaux. C'est ainsi que la démarche de substitution des solvants, encore peu connue en Europe et particulièrement en France, est expliquée, dans ses buts et ses modalités. Les contradictions éventuelles entre objectifs de protection de l'environnement, d'une part, et de protection de l'individu au travail, d'autre part, ne sont pas éludées.

Ce livre est enfin le fruit d'une coopération transatlantique entre le Québec et la France. Les contributeurs des deux pays, qu'il s'agisse d'universitaires, de collaborateurs d'institution de prévention comme l'IRSSST ou l'INRS, ou de praticiens, apportent la richesse des modes de pensée et des façons d'aborder les problèmes en Amérique du Nord et en Europe. Les auteurs se sont aussi placés dans le contexte nord-américain d'un côté et européen de l'autre pour les rappels sur les réglementations et normes en vigueur.

Nul doute que cet ouvrage servira de référence pour les médecins du travail, mais aussi pour les hygiénistes et les ergonomes en charge de la santé et de la sécurité des personnels des nombreuses activités professionnelles dans lesquelles sont manipulés des solvants.

Alain BERGERET

Professeur des universités

Institut universitaire de médecine du travail

Université Claude Bernard-Lyon I

Table des matières

Liste des collaborateurs	V
Préface	VI
Préface	VII
1. Solvants et prévention : nouvelles perspectives	1
Solvants et santé au travail	1
<i>Impact</i>	1
<i>Effets, généralités</i>	2
<i>Effets sur le système nerveux</i>	2
<i>Irritation des yeux et des muqueuses</i>	3
<i>Effets cancérogènes</i>	3
<i>Effets sur la reproduction et le développement</i>	3
<i>Effets hépatiques et rénaux</i>	4
<i>Effets cardio-vasculaires</i>	4
<i>Sclérodermie</i>	4
<i>Effets hématotoxiques</i>	4
<i>Intolérance acquise aux solvants</i>	5
Prévention et substitution en milieu de travail	5
<i>Hiérarchie des activités de prévention en santé au travail</i>	5
<i>Substitution, définition, réglementation</i>	5
Solvants, environnement et santé publique	7
<i>Déplétion de la couche d'ozone</i>	7
<i>Smog photochimique</i>	7
<i>Pollution de l'air, effets spécifiques et odeurs</i>	8
<i>Réchauffement climatique</i>	8
<i>Contamination des eaux et des sols</i>	8
Prévention et substitution dans le cadre environnemental	9
<i>Production plus propre, prévention de la pollution</i>	9
<i>Réduction des substances toxiques, éco-design, production durable, chimie verte</i>	9
Solvants, travail, environnement : transferts de risque ou démarche intégrée?	10

2. Les grandes familles de solvants organiques.	
Utilisations et aspects physico-chimiques	13
Introduction – Définitions	13
Utilisation des solvants	13
Propriétés physico-chimiques	14
<i>Densité</i>	15
<i>Point d'ébullition</i>	15
<i>Tension de vapeur</i>	16
<i>Chaleur de vaporisation</i>	16
<i>Taux d'évaporation</i>	16
<i>Viscosité</i>	16
<i>Tension superficielle</i>	17
<i>Paramètres de solubilité</i>	17
<i>Indice Kauri-butanol (Kb)</i>	17
<i>Constante diélectrique</i>	18
Grandes familles de solvants	18
<i>Hydrocarbures</i>	18
<i>Alcools</i>	19
<i>Glycols</i>	20
<i>Hydrocarbures halogénés</i>	20
<i>Cétones</i>	20
<i>Esters</i>	21
<i>Éthers</i>	21
<i>Éthers de glycol</i>	21
<i>Autres solvants</i>	24
<i>Mélanges</i>	24
Annexe	27
Propriétés physico-chimiques de soixante-deux solvants communs	29
3. Substitution : démarches et outils	39
Facteurs de substitution	40
<i>Santé et sécurité du travail</i>	40
<i>Facteurs environnementaux</i>	41
<i>Faisabilité technique</i>	41
<i>Coûts</i>	42
<i>Facteurs humains et organisationnels</i>	42
Analyse de substitution	43
<i>Revue de la littérature</i>	43
<i>Démarche proposée</i>	43
Outils	47
<i>SAGE et Coatings Guide</i>	47
<i>BP Solve et Shell BlendPro</i>	48
<i>Indices de danger toxique, rapport de danger de vapeur</i>	49

Logiciel SUBTEC	49
PARIS II	50
IRCHS	50
Codes danois MAL	51
P2/Finance	51
Ressources concernant la substitution des solvants sur l'Internet	51
Sites web	51
Groupes de discussion	53
Conclusion	54
Annexe	57
Fiche de collecte des informations (étape 3)	59
4. Les nouveaux solvants et les procédés de substitution	61
Introduction	61
Nouveaux solvants	62
Solvants halogénés	62
Hydrocarbures pétroliers	66
Esters	67
Éthers de glycol dérivés du propylène glycol	68
Organosiloxanes	70
Diméthylsulfoxyde	72
N-méthylpyrrolidone	73
d-limonène	73
Procédés de remplacement	74
Technologies sans nettoyage	74
Appel à des conditions physiques particulières	75
Solides et poudres	77
Produits et procédés à base d'eau	80
Nettoyage et décapage à l'eau pure	80
Nettoyants aqueux	80
Nettoyants semi-aqueux	85
Peintures en phase aqueuse	87
Adhésifs à base d'eau	88
Réduction de l'utilisation des solvants	89
Revêtements très garnissants	89
Technologies de pulvérisation des revêtements	90
Appareils étanches pour le dégraissage métallique par solvant en phase vapeur	91
Nettoyage aux chiffons pré-imprégnés	92
Synthèse	92

Annexe	101
5. La ventilation	111
Évaluation et aménagement du poste de travail	112
Principes d'écoulement de l'air	114
Concepts de ventilation	115
Principes de captage	118
Identification et rôle des composants	118
<i>Capteurs</i>	120
<i>Canalisations</i>	126
<i>Ventilateurs</i>	127
<i>Épurateurs</i>	129
<i>Cheminée d'évacuation et prise d'air neuf</i>	130
Air de compensation	130
Mise en service et évaluation périodique	131
Conclusion	133
Annexe	137
Réglementation sur la ventilation industrielle	139
Au Québec	139
En France	140
<i>Réglementation aération-assainissement applicable dans les locaux de travail</i>	140
<i>Réglementation COV vis-à-vis de l'environnement</i>	142
6. La protection respiratoire	143
Normes et règlements	143
Description des appareils de protection respiratoire	145
<i>Appareils à épuration d'air (appareils filtrants)</i>	145
<i>Appareils à approvisionnement d'air</i>	159
Sélection d'un appareil de protection respiratoire	165
Essais d'ajustement	172
<i>Essais d'ajustement qualitatifs</i>	172
<i>Essais d'ajustement quantitatifs</i>	172
<i>Essais d'étanchéité</i>	172
Entretien, nettoyage et stockage des appareils	173
<i>Programme de protection respiratoire</i>	174
Formation	174

7. Les solvants et la protection de la peau	179
Aspects biologiques	179
<i>Anatomie et physiologie de la peau</i>	179
<i>Absorption percutanée</i>	180
<i>Interaction entre les solvants et la peau</i>	181
<i>Manifestations cliniques des solvants sur la peau</i>	182
La protection de la peau	183
<i>Introduction</i>	183
<i>Les matériaux</i>	184
<i>Caractérisation de la résistance des matériaux aux solvants</i>	185
<i>Choix de la protection cutanée</i>	193
<i>Normalisation et réglementation</i>	194
8. Prévention des risques incendie-explosion des solvants en milieu de travail	199
Notions fondamentales et propriétés physiques	199
<i>Incendies et déflagrations</i>	200
<i>Point d'éclair</i>	200
<i>Température d'auto-ignition (auto-inflammation)</i>	201
<i>Limites d'inflammabilité</i>	201
<i>Densité relative du liquide</i>	201
<i>Densité relative des vapeurs</i>	202
<i>Miscibilité dans l'eau</i>	202
<i>Conjugaison des propriétés</i>	202
Réglementation et normes	202
Méthodes de prévention génériques	205
<i>Choix du solvant</i>	205
<i>Ventilation</i>	205
<i>Mise à la masse et mise à la terre</i>	205
<i>Matériel électrique</i>	206
<i>Appareils de chauffage</i>	206
<i>Chiffons imbibés de solvants</i>	206
<i>Manipulation des solvants</i>	207
<i>Stockage des solvants</i>	207
<i>Événements</i>	208
<i>Sources d'ignition</i>	209
<i>Fuites et déversement accidentels</i>	209
<i>Formation du personnel</i>	209
Méthodes de prévention spécifiques à certaines activités industrielles	209
<i>Pulvérisation au pistolet</i>	210
<i>Cuves d'immersion</i>	211
<i>Dégraissage</i>	211
<i>Séchage</i>	212
<i>Récupération de solvant</i>	212
Méthodes de protection	213
<i>Événements d'explosion</i>	213

Détection des vapeurs	213
Détection des incendies	214
Isolement, séparation	214
Méthodes d'extinction	214
Agents extincteurs	214
Extincteurs portatifs	215
Installations fixes d'extinction à agents spéciaux	215
Extincteurs automatiques à eau	216
Eau pulvérisée	216
Eau atomisée	216
Suppression des déflagrations	217
Planification de la sécurité incendie	217
Conclusion	218
Annexes	221
Annexe I. Autres sources d'information	223
Sites Internet	223
Autres documents	223
Annexe II. Principaux textes réglementaires français applicables aux solvants inflammables	225
Classification des liquides combustibles	225
Incendie	226
Explosion	227
Aération et assainissement des ambiances de travail	228
Détail des divers systèmes de classement des liquides combustibles	228
9. L'information sur les solvants dans l'entreprise	235
En Europe et en France	235
Étiquetage des produits chimiques	236
Fiche de données de sécurité	237
Déclaration des substances et des préparations chimiques	244
En Amérique du Nord	245
États-Unis	245
Canada	246
Mexique	249
Au niveau international	249
Autres sources d'information	250
En France	250
En Amérique du Nord et à l'international	250
Conclusion	251
Index	253

Liste des abréviations

1-BP	1-bromopropane
ACGIH	<i>American Conference of Governmental Industrial Hygienists</i>
AIHA	<i>American Industrial Hygiene Association</i>
ANSI	<i>American National Standards Institute</i>
AQHSST	Association québécoise pour l'hygiène, la santé et la sécurité du travail
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CC	Concentration du contaminant
CE	Colonne d'eau
CE	Concentration effective
CEE	Communauté économique européenne
CEN	Comité européen de normalisation
CFC	Chlorofluorocarbure
CFC-113	Chlorofluorocarbure-113 (1,1,2-trichlorotrifluoréthane)
CFR	<i>Code of Federal Regulations</i>
CGS	Ancien système d'unités dont les unités fondamentales sont le centimètre, le gramme et la seconde
CIRC	Centre international de recherche sur le cancer
CL ₅₀	Concentration létale cinquante
CLSC	Centre local de services communautaires
CO	Monoxyde de carbone
CO ₂	Dioxyde de carbone
COV	Composé organique volatil
CRAM	Caisse régionale d'assurance-maladie
CR	Coefficient de risque
CSA	<i>Canadian Standards Association</i> (Association canadienne de normalisation)
CSST	Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec
DBE	Dibasic esters (esters d'acides dicarboxyliques)
DEHP	Di-2-éthylhexyl phtalate
DIVS	Danger immédiat pour la vie ou la santé
DL	Dose létale
DL ₅₀	Dose létale cinquante
DMF	Diméthylformamide

DMSO	Diméthylsulfoxyde
EB	<i>Electron beam</i> (faisceau d'électrons)
EDTA	Sel tétrasodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique
EPI	Équipement de protection individuel (réglementation québécoise) ou individuelle (réglementation française)
ERP	Établissement recevant du public
EVA ou EVAC	Copolymère d'éthylène/acétate de vinyle
EVOH ou EVAL	Copolymère d'éthylène/alcool vinylique
FDA	<i>Food and Drug Administration (United States Department of Health and Human Services)</i>
FDS	Fiche de données de sécurité
FEP	Copolymère tétrafluoréthène-perfluoroprène
FP (C)	Facteur de protection (caractéristique)
FS	Fiche signalétique
GES	Gaz à effet de serre
HCFC	Hydrochlorofluorocarbure
HCFC-123	2,2-dichloro-1,1,1-trifluoréthane
HCFC-141b	Hydrochlorofluorocarbure-141b ou 1,1-dichloro-1-fluoréthane
HCFC-225	Hydrochlorofluorocarbure-225 ou dichloropentafluoropropane
HCFC-225ca	3,3-dichloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropane
HCFC-225cb	1,3-dichloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropane
He	Hélium
HFC	Hydrofluorocarbure
HFC-4310	2,3-dihydrodécafluoropentane
HFE	Hydrofluoréther
HFE-7100	Hydrofluoréther-7100 ou méthoxynonafluorobutane (iso et normal)
HSDB	<i>Hazardous Substances Data Bank</i>
HSE	<i>Health and Safety Executive</i> (Royaume-Uni)
HTML	<i>HyperText Markup Language</i>
HVLP	<i>High Volume Low Pressure</i>
ICPE	Installation classée pour la protection de l'environnement
ICSC	<i>International Chemical Safety Cards</i>
IDLH	<i>Immediately Dangerous to Life or Health</i>
IGH	Immeuble de grande hauteur
INRS	Institut national de recherche et de sécurité
IRCHS	<i>Indiana Relative Chemical Hazard Score</i>
IRSST	Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail
IRTA	<i>Institute for Research and Technical Assistance</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
Kb	Indice Kauri-butanol
LIE	Limite inférieure d'explosivité
LII	Limite inférieure d'inflammabilité
LOAEC	<i>Lowest Observed Adverse Effect Concentration</i>
LOAEL	<i>Lowest Observed Adverse Effect Level</i>
LSE	Limite supérieure d'explosivité

LSI	Limite supérieure d'inflammabilité
MAK	<i>Maximale Arbeitsplatz-Konzentration</i> (valeur limite d'exposition professionnelle allemande)
MAL	<i>Maletekniske Arbejdshygenjniske Luftbekhov</i> (quantité d'air nécessaire à l'hygiène du travail, Danemark)
MD	Marque déposée
MEDITRAV	Médecine du travail (site web français)
MEK	<i>Methyl Ethyl Ketone</i> (méthyléthylcétone)
MIBK	<i>Methyl Isobutyl Ketone</i> (méthylisobutylcétone)
MSDS	<i>Material Safety Data Sheet</i>
MTBE	Méthyl t-butyl-éther
N ₂ O	Protoxyde d'azote
NFPA	<i>National Fire Protection Association</i>
NIH	<i>National Institutes of Health (United States Department of Health and Human Services)</i>
NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
NOAEC	<i>No Observed Adverse Effect Concentration</i>
NOAEL	<i>No Observed Adverse Effect Level</i>
NOEL	<i>No Observed Effect Level</i>
NTA	Sel trisodique de l'acide nitrilotriacétique
OACI	Organisation de l'aviation civile internationale
OCDE	Organisation de coopération et de développement économiques
OMS	Organisation mondiale de la santé
ONU	Organisation des Nations unies
OSHA	<i>Occupational Safety and Health Administration</i>
OV	<i>Organic Vapour</i>
P2Tech	<i>Pollution Prevention Technology</i>
PARIS II	<i>Program for Assisting the Replacement of Industrial Solvents II</i>
PCBTF	Parachlorotrifluorométhylbenzène
PDO	Potentiel de déplétion de la couche d'ozone
PE	Point d'éclair
PE	Polyéthylène
PED	Pays en développement
PEL	<i>Permissible Exposure Limit</i> (OSHA)
PFA	Perfluoroalkoxy
PFC	Perfluorocarbure
PFO	Potentiel de formation d'ozone urbain
pH	Potentiel d'hydrogène
PISST	Programme international sur la sécurité des substances chimiques
PME	Petite et moyenne entreprise
PNUE	Programme des Nations unies pour l'environnement
PP	Polypropylène
PPA	Potentiel de génération de pluies acides
PRESST	Portail de référence en santé et sécurité du travail

PRG	Potentiel de réchauffement global
PTFE	Polytétrafluoréthylène
PVA	Polyalcool vinylique
PVC	Polychlorure de vinyle
PVDC	Polychlorure de vinylidène
REL	<i>Recommended Exposure Limit</i> (NIOSH)
RSST	Règlement sur la santé et la sécurité du travail
RTF	<i>Rich Text Format</i>
SACO	Substance appauvrissant la couche d'ozone
SAGE	<i>Solvent Alternatives Guide</i>
SF ₆	Hexafluorure de soufre
SI	Système international d'unités
SIMDUT	Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail
SNAP	<i>Significant New Alternatives Program</i> (USEPA)
SOLVDB	Solvents Database
SST	Santé et sécurité du travail
SubsPrint	<i>Substitution of Organic Solvents in the Printing Industry</i>
SUBTEC	Substitution Technique (logiciel danois)
TCA	1,1,1-trichloréthane
TE	Température d'ébullition
TGIC	Isocyanurate de triglycidyle
TLV	<i>Threshold Limit Value</i> (ACGIH)
TLV-TWA	<i>Threshold Limit Value/Time-Weighted Average</i> (ACGIH)
UNIFAC	<i>UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient</i> (UNIQUAC: <i>Universal Quasi Activity Coefficient</i>)
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Ultraviolet
VEA	Valeur d'exposition admissible
Vc	Vitesse de captage
VECD	Valeur limite d'exposition de courte durée
VEMP	Valeur limite d'exposition moyenne pondérée
VHR	<i>Vapour Hazard Ratio</i>
VLE	Valeur limite d'exposition (en général) ou Valeur limite d'exposition de courte durée (réglementation française) ou Valeur limite d'émission (réglementation française)
VME	Valeur limite de moyenne d'exposition
VOFAPro	<i>Vegetable Oil and their Fatty Acid Esters as Substitutes for Organic Solvents in Industrial Processes</i>
WEEL	<i>Workplace Environmental Exposure Level</i> (AIHA)
WHIMS	<i>Workplace Hazardous Material Information System</i>

1

Solvants et prévention : nouvelles perspectives

par M. Gérin

En médecine et hygiène du travail les solvants sont des substances connues depuis longtemps dont on a appris, avec l'expérience, à reconnaître les dangers sans toujours pouvoir les maîtriser. Malgré leur grande diversité, la famille des solvants, plus que toute autre catégorie de contaminants, constitue un groupe qui peut être ciblé de façon générique dans les actions de prévention primaire, de la substitution à la protection individuelle. Le problème des solvants est très particulier en raison de l'apparition, depuis le milieu des années quatre-vingts, d'enjeux environnementaux spécifiques, qui ont profondément modifié le contexte réglementaire et provoqué une mutation dans les procédés, les substances et leurs modes d'utilisation, ainsi que dans la gestion des risques professionnels. Cet ouvrage a également pour objectif, en dehors d'une synthèse sur ces produits, de mettre à jour et d'analyser les perspectives sur les nouveaux solvants et procédés. Celui-ci ne présente pas de façon systématique les aspects réglementaires, en France, au Québec ou ailleurs, même si un effort a été fait dans ce sens dans la plupart des chapitres. La perspective adoptée ici se limite à la prévention primaire sans aborder cependant les aspects reliés à l'évaluation de l'exposition, et n'aborde pas la prévention secondaire ni tertiaire.

Les aspects techniques des solvants et de leur prévention seront abordés tout au long de cet ouvrage; le présent chapitre fait la synthèse sur le contexte général des effets de ces substances sur la santé et sur l'environnement et aborde la problématique particulière de leur substitution.

■ Solvants et santé au travail

● Impact

Bien que l'exposition professionnelle aux solvants soit une réalité dans de nombreux secteurs d'activité économique, de par leur utilisation massive lors d'activités aussi courantes que le nettoyage-dégraissage, le décapage, le collage, la peinture et l'imprimerie, pour n'en citer que quelques-unes (cf. chapitres 2 et 4), nous manquons de données précises sur le nombre de travailleurs exposés. Sur la base d'études suédoises et

américaines datant des années quatre-vingts, nous avons estimé que le nombre de travailleurs québécois exposés aux solvants se situait entre 150 000 et 300 000 [1]. Une extrapolation directe situerait à environ deux millions, avec une large marge d'incertitude, le nombre de travailleurs exposés en France. Une étude américaine sur les solvants de type hydrocarbure montre que les niveaux d'exposition sont généralement en baisse depuis les années soixante et, en moyenne, sous les valeurs limites réglementaires. Il y a cependant une grande variation selon les procédés et les différents hydrocarbures et l'exposition demeure préoccupante dans de nombreuses situations [2]. Nous n'avons pas de données générales sur l'exposition à l'ensemble des solvants, mais il est reconnu par les praticiens que, pour les plus volatils, comme par exemple le dichlorométhane, l'exposition peut fréquemment dépasser les normes, sans compter, pour l'ensemble des solvants, les multiples occasions de contact cutané.

Les données valables permettant de quantifier l'impact des solvants sur la santé sont rares. Une méta-analyse de 55 études de mortalité portant sur des travailleurs exposés aux solvants a montré une sous-mortalité, mais qui devrait, au moins en partie, être attribuée à l'effet du travailleur sain, avec cependant des excès de mortalité par cancer du foie et leucémie [3]. Comme pour la plupart des contaminants, l'examen des statistiques d'indemnisation reste difficile et peu informatif de l'impact réel de ces substances sur la santé des travailleurs, notamment en raison de la sous-reconnaissance notoire des affections de nature chronique.

● Effets, généralités

Nous n'aborderons pas ici les dangers liés à l'inflammabilité de plusieurs familles de solvants, qui seront traités au chapitre 8. Les effets cutanés sont abordés plus spécifiquement au chapitre 7, en introduction à la protection cutanée. Les sections suivantes résument, par grande catégorie, les principaux effets documentés en milieu de travail [4-8]. Il faut remarquer que les effets sur le système nerveux et les effets irritants peuvent être considérés comme génériques aux solvants, tandis que les autres effets, souvent reliés au métabolisme de ces substances, sont spécifiques à certaines familles et à certains solvants dans ces familles.

● Effets sur le système nerveux

L'effet aigu typique de l'ensemble des solvants est une dépression du système nerveux central qui semble reliée à la concentration de solvant dans le cerveau, sa solubilisation dans les lipides et son interaction avec les membranes des cellules nerveuses. Les symptômes pré-narcotiques, réversibles et souvent proches de ceux de l'imprégnation alcoolique, comprennent étourdissements, vertiges, pertes de coordination et de concentration, fatigue, maux de tête et irritabilité. La narcose peut être atteinte à fortes doses, pouvant mener à la perte de conscience et au coma. Plusieurs solvants halogénés ont un pouvoir anesthésiant particulier. La dépression du système nerveux central est à la base de valeurs limites d'exposition pour de nombreux solvants.

L'exposition répétée aux solvants peut mener à des effets permanents variés sur le système nerveux central ou périphérique [9]. L'encéphalopathie chronique, ou syndrome psycho-organique dû aux solvants, est un syndrome neurologique résultant d'une exposition professionnelle d'une durée d'au moins 5 ou 10 ans [4]. Reconnue comme maladie professionnelle dans plusieurs juridictions, notamment en Europe du Nord, son existence comme maladie générique à l'ensemble des solvants reste controversée, notamment en Amérique du Nord [5]. Elle se manifeste cliniquement par un état purement symptomatique (fatigue, pertes de mémoire, de concentration, d'initiative) dans le type 1, par des changements d'humeur et de personnalité (type 2A), par des pertes objectives de facultés intellectuelles (type 2B)

et par la démence dans le type 3 (détérioration globale de l'intellect et de la mémoire, signes neurologiques ou neuroradiologiques possibles). En raison de l'absence habituelle de lésion évidente, le diagnostic de cette maladie reste difficile et n'est pas uniformisé entre les diverses juridictions qui la reconnaissent. Une revue récente de 45 études explorant par des tests psychométriques les effets neuro-comportementaux, non démentiels de l'exposition chronique aux mélanges de solvants à de faibles niveaux conclut à l'existence probable de tels effets, sans que leur signification clinique ne soit définie [10].

En ce qui concerne le système nerveux périphérique, certains solvants provoquent une atrophie axonale amenant à des polyneuropathies ou des polynévrites d'origine professionnelle, comme le n-hexane, la méthyl-n-butylcétone, l'acrylamide, le trichloréthylène, le perchloréthylène et le disulfure de carbone. Celles-ci se manifestent notamment par des faiblesses musculaires et des paresthésies dans les extrémités. Notons que le nerf optique est plus spécifiquement ciblé par le méthanol et le nerf acoustique par le trichloréthylène et le toluène.

● Irritation des yeux et des muqueuses

Comme la plupart des composés organiques, les solvants sont irritants pour la peau, les yeux et les voies respiratoires (les effets cutanés sont abordés au chapitre 7). Sous forme de vapeur leur potentiel irritant pour la conjonctive et les muqueuses du nez et de la gorge est modéré et réversible, avec une activité plus accentuée pour certaines familles comme les solvants oxygénés (acides, cétones, esters). Les valeurs limites d'exposition de nombreux solvants sont d'ailleurs basées sur ce type d'effet.

● Effets cancérigènes

Rappelons les effets cancérigènes (leucémies) historiques bien établis du benzène, dont la proportion dans les solvants actuels doit être de moins de 0,1 % selon la réglementation (nous excluons ici bien entendu l'essence automobile). Quant au chloroforme et au tétrachlorure de carbone, cancérigènes chez l'animal, ils ne sont plus utilisés que de façon restreinte pour certaines synthèses. En revanche, trois solvants chlorés, à très forte utilisation industrielle, le trichloréthylène, le perchloréthylène et le dichlorométhane, sont soupçonnés à divers degrés de cancérigénicité pour l'homme. Les deux premiers, qui sont des cancérigènes avérés chez l'animal, ont été classés dans le groupe 2A (cancérigènes probables pour l'homme) par le Centre international de recherche sur le cancer sur la base additionnelle d'études épidémiologiques indiquant des excès de cancers hépato-biliaires et de lymphomes non-hodgkiniens (trichloréthylène) et de cancers de l'œsophage, du col de l'utérus et de lymphomes non-hodgkiniens (perchloréthylène). Dans les deux cas, la réalité d'une relation de cause à effet chez l'humain est sujette à débat [5]. Quant au dichlorométhane, lui aussi cancérigène chez l'animal, les indications épidémiologiques de sa cancérigénicité sont jugées comme inadéquates, le plaçant dans la catégorie 2B, cancérigène possible pour l'homme, sur la base de son pouvoir cancérigène chez l'animal. Nous retrouvons aussi dans cette catégorie trois autres grands solvants industriels : l'acrylonitrile, le diméthylformamide et l'éthylbenzène.

● Effets sur la reproduction et le développement

La fonction reproductrice mâle est sensible à diverses expositions professionnelles, le plomb et le dibromochloropropane étant les exemples les plus connus. En ce qui concerne les solvants, les études épidémiologiques sont rares et mettent en cause le 2-bromopropane (qui n'est plus utilisé comme solvant) et le disulfure de

carbone (à haute concentration), avec quelques indices d'effets faibles pour le trichloréthylène et le perchloréthylène [11]. Cependant, la spermatotoxicité de certains éthers de glycol (2-méthoxyéthanol et 2-éthoxyéthanol et leur acétate) est maintenant reconnue, avec mise en évidence d'effets sur la fertilité [11-13]. Dans deux études épidémiologiques récentes, l'exposition aux solvants, en général, a été associée à une mauvaise qualité du sperme [14-15]. Les effets des solvants sur le système reproducteur femelle sont peu documentés, bien que l'exposition aux éthers de glycol ait été associée à une baisse de fertilité et des fausses couches [4].

Quelques études ont mis en évidence des excès de malformations chez la descendance de femmes exposées professionnellement aux solvants [16] et, plus spécifiquement, aux éthers de glycol [17]. Les éthers de glycol dérivés de l'éthylène glycol sont particulièrement incriminés comme fœtotoxiques ou tératogènes suite aux études chez l'animal [12]. Parmi les substances classées comme reprotoxiques de catégorie 1 ou 2 par l'Union européenne, on retrouve comme solvants, en plus des éthers de glycol, divers amides (p. ex. la N, N-diméthylformamide) [18].

● Effets hépatiques et rénaux

Les effets nécrotiques hépatiques et rénaux associés à l'exposition aiguë au tétrachlorure de carbone et au chloroforme disparaissant en même temps que ces substances, le foie et le rein ne restent des organes cibles des solvants industriels chez l'homme, en dehors du cancer, que dans des circonstances de très forte exposition, notamment au trichloréthylène, au perchloréthylène et à la diméthylformamide pour le foie, au toluène et à l'éthylène glycol pour le rein. Stengel et coll. rapportent l'association observée dans les études épidémiologiques entre une forte exposition professionnelle aux solvants et le développement de néphropathies glomérulaires menant à l'insuffisance rénale [19].

● Effets cardio-vasculaires

Bien qu'il soit reconnu que plusieurs solvants, notamment chlorés, puissent mener à des troubles du rythme cardiaque en cas de forte exposition, de type toxicomanie entre autres, les arythmies restent exceptionnelles suite aux expositions professionnelles [7]. Le dichlorométhane, biotransformé en monoxyde de carbone, pourrait favoriser à très forte dose une crise angineuse ou un infarctus du myocarde chez des sujets coronariens [7]. Par ailleurs diverses études indiquent un risque accru de maladie cardio-vasculaire chez les travailleurs de la viscose surexposés de façon chronique au disulfure de carbone.

● Sclérodémie

Plusieurs études épidémiologiques convergent vers l'identification d'un lien entre l'exposition professionnelle aux solvants et la sclérodémie, une maladie auto-immune du tissu conjonctif [20], bien qu'il ne soit pas encore possible d'identifier les solvants spécifiques incriminés. L'exposition aux solvants de type hydrocarbures pétroliers est associée au développement de formes non-différenciées de maladies du tissu conjonctif [21].

● Effets hématotoxiques

Bien documentés pour le benzène seulement parmi les solvants « historiques » (altération de la moelle osseuse se manifestant par une thrombocytopénie, une

leucopénie, une anémie ou une pancytopénie), des effets hémolysants, et parfois toxiques sur les organes lymphoïdes et la moelle osseuse, ont aussi été mis en évidence chez l'animal pour plusieurs éthers de glycol de la série éthylénique; chez l'homme, l'hémolyse a été observée pour le 1-butoxyéthanol [12]. Signalons l'action méthémoglobinisante légère des solvants aliphatiques nitrés et plus importante de plusieurs aromatiques nitrés.

● Intolérance acquise aux solvants

Ce syndrome est à rapprocher de la polytoxico-sensibilité [22] et de l'intolérance aux odeurs chimiques [23]. Il se manifeste par des troubles polystémiques, incluant des céphalées, des insomnies et des vertiges, déclenchés aussi bien dans le milieu de travail qu'en dehors, et ce dans des conditions de faible exposition, sans effets sur le reste des travailleurs ou de la population. Au-delà d'hypothèses métaboliques, un mécanisme psychologique, dans un contexte d'incident ou de conflit, pourrait expliquer un certain nombre de ces cas [24].

■ Prévention et substitution en milieu de travail

● Hiérarchie des activités de prévention en santé au travail

Le tableau 1.1 représente un schéma conceptuel associant le cheminement d'un contaminant, depuis sa source jusqu'à ses effets irréversibles éventuels dans l'organisme d'un travailleur, et les diverses approches préventives en santé au travail et leur hiérarchie. Les interventions préventives peuvent porter sur divers niveaux :

- la source du contaminant (un procédé industriel, une machine) afin d'en éliminer ou d'en réduire l'utilisation ou l'émission dans le milieu de travail;
- le milieu lui même de façon à maîtriser et surveiller l'exposition;
- le travailleur afin de réduire le contact avec le contaminant présent dans le milieu, de surveiller l'exposition interne par des méthodes biologiques, de dépister les effets précoces éventuels, d'identifier et de surveiller les cas de maladie irréversible.

En ce qui concerne une substance toxique, l'élimination à la source signifie, dans l'absolu, son exclusion par la substitution ou un changement de procédé qui éliminera le recours à cette substance. Si cette utilisation ne peut pas être éliminée, elle pourrait être réduite par diverses modifications aux formulations et aux procédés. On peut encore maîtriser l'émission de la substance par des moyens techniques comme l'isolement, le confinement ou la ventilation locale. L'action de prévention peut aussi viser à maîtriser la quantité ou le niveau d'exposition de la substance, dont on accepte la présence dans le milieu, par le recours à des moyens de protection collective comme la ventilation de dilution, le nettoyage et l'entretien. Une dernière forme de maîtrise consiste à intervenir au niveau des individus en réduisant les contacts. Ceci prendra souvent la forme des moyens de protection individuelle comme les vêtements protecteurs et les appareils de protection respiratoire.

● Substitution, définition, réglementation

La définition de la substitution adoptée dans le cadre de ce travail repose donc sur la notion d'élimination à la source, à favoriser selon cette approche hiérarchisée des activités de prévention. Les autres méthodes de prévention acceptent que la substance soit présente dans le milieu de travail, même si sa présence est contrôlée. Elles ont une efficacité imparfaite; des opérations d'entretien et de surveillance sont

Tableau 1.1 – Relation santé-environnement et continuum des activités de prévention en santé au travail

Source	Substance	Élimination/Réduction à la source – Substitution – Réduction d'utilisation Maîtrise de l'émission – Isolation, confinement – Captage, ventilation locale
Milieu	Présence Exposition externe	Maîtrise dans le milieu – Ventilation générale – Maintenance, nettoyage Surveillance environnementale – Mesurage dans l'air
Travailleur	Contact	Maîtrise des contacts – Protection individuelle
	Absorption Exposition interne	Surveillance biologique de l'exposition – Substance, métabolite – Paramètre biochimique d'exposition
	Effet réversible ou précoce	Dépistage précoce – Paramètre biochimique d'effet – Examen fonctionnel – Questionnaire
	Maladie irréversible	Clinique – Identification des cas – Soins, réhabilitation Surveillance épidémiologique

nécessaires; des accidents, des pannes, des irrégularités, des défaillances matérielles et humaines, ou encore des travaux spéciaux ou irréguliers peuvent mener à des expositions importantes. Seule l'élimination à la source permet de réduire complètement le risque associé à un contaminant.

La substitution se définit donc comme une méthode de prévention consistant à éliminer l'utilisation d'une substance dangereuse en la remplaçant par une substance moins dangereuse ou par un autre procédé. C'est ce type de définition assez large de la substitution qui a été adopté par les auteurs danois qui ont beaucoup contribué au renouveau de l'intérêt sur ce sujet au cours des dix dernières années (*cf. chapitre 3*).

Il n'y a pas, en santé au travail, de réglementation s'adressant à la substitution des solvants en tant que tels. Cependant, certaines prescriptions ont un impact particulier sur les solvants. Le Bureau international du travail, par exemple, prescrit le choix de produits ou de techniques qui éliminent ou réduisent les risques au minimum (article 13 de la Convention C170, 1990). Diverses réglementations nationales, par exemple au Danemark, au Canada ou au Québec, prescrivent la substitution des substances dangereuses, dans la mesure des possibilités pratiques. Les substances cancérigènes sont particulièrement visées, notamment par la directive 90/394/CEE en Europe qui préconise leur remplacement, ou au Québec par l'obligation de réduire leur exposition au niveau le plus bas possible. En France, les substances toxiques pour la reproduction ou le développement, en plus des cancérigènes et des mutagènes, doivent être l'objet de mesures de réduction d'exposition notamment par la substitution [18]. Le droit de retrait des travailleuses enceintes des postes qui les exposent à des substances reprotoxiques favorise au Québec le remplacement de solvants rentrant dans cette catégorie.

■ Solvants, environnement et santé publique

● Déplétion de la couche d'ozone

L'ozone présent dans la stratosphère (15 à 45 km d'altitude) bloque le rayonnement ultraviolet solaire, principalement dans sa composante UV-B dangereuse pour les organismes vivants [25]. Les impacts potentiels sur la santé humaine d'un affaiblissement de cette couche protectrice sont des atteintes au système immunitaire, des cataractes et des atteintes cutanées incluant le cancer. À la suite de la découverte dans les années soixante-dix et quatre-vingts de l'effet dévastateur sur l'ozone stratosphérique de divers composés organiques halogénés, et de diminutions importantes dans l'intégrité de la couche d'ozone, les prescriptions du protocole de Montréal de 1987 sur les substances appauvrissant la couche d'ozone (SACO), révisé à plusieurs occasions, ont été intégrées à la réglementation des divers pays. L'impact de ces changements devrait permettre un retour à la normale de la couche d'ozone vers 2050. Les SACO sont des substances possédant des atomes de chlore, de brome ou d'iode et suffisamment stables chimiquement pour atteindre la stratosphère. La présence de fluor dans la molécule ajoute à leur stabilité. Les chlorofluorocarbures (CFC), halons (chlorobromofluorocarbures) et le tétrachlorure de carbone sont déjà bannis dans les pays industrialisés et à l'horizon de 2010 dans les pays en développement (PED). Les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), produits de remplacement temporaire, dont certains sont des solvants, devront pratiquement disparaître d'ici 2015 ou 2020 selon les pays. Parmi les autres solvants touchés par les diverses réglementations, notons le CFC-113 (dégraissant en électronique) et le 1,1,1-trichloroéthane (méthylchloroforme, dégraissant industriel) qui sont bannis dans la plupart des utilisations.

● Smog photochimique

La grande majorité des solvants organiques sont des composés photochimiquement réactifs qui contribuent, en présence d'oxydes d'azote et du rayonnement solaire, à la formation du smog photochimique. Ce dernier est constitué d'oxydants tels que l'ozone qui sont à l'origine d'affections respiratoires diverses, d'irritations oculaires et de dommages aux plantes [26]. La dénomination de COV (composé organique volatil) est généralement associée aux substances qui contribuent à ce phénomène, bien que strictement parlant il faudrait préciser COV photochimiquement réactifs, pour les différencier des COV retrouvés par exemple dans l'air intérieur pour lesquels cette propriété n'est pas pertinente. Bien que la part la plus importante du smog photochimique revienne aux COV présents dans les gaz d'échappement des véhicules, il a été estimé que les solvants y participent à raison de 20 à 30 %. En Europe, la directive sur les émissions de solvants adoptée en 1999 a pour objectif de réduire de 67 % les émissions de COV des installations utilisatrices de solvants d'ici 2007 par rapport au niveau de 1990 [27, 28] (cf. *Annexe, chapitre 5, p. 140 pour le contexte français*). Les industriels établissent un plan de gestion des solvants qui en limite les émissions canalisées (cheminées, événements, bacs...), diffusées (fuites, transferts...) ou totales (la somme des deux) à des niveaux prédéfinis suivant les utilisations, et avec des horizons temporels différents selon qu'il s'agit de nouvelles installations ou d'installations existantes. À noter que les solvants classés cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction doivent être remplacés autant que possible par des substances moins toxiques, la substitution étant par ailleurs encouragée dans la Directive de façon générique. Au Canada, le plan de gestion des oxydes d'azote et des COV du Conseil canadien des ministres de l'environnement encadre des actions de réduction volontaire d'utilisation de COV selon les divers secteurs d'activité, alors que les émissions sont réglementées par des organismes provinciaux et municipaux. Il faut noter également qu'il est question d'ajouter les

COV sur la liste des substances toxiques selon la LCPE (Loi canadienne sur la protection de l'environnement).

● Pollution de l'air, effets spécifiques et odeurs

Au-delà de leur effet générique de contribution au smog photo-oxydant, de nombreux solvants sont réglementés quant à leur concentration dans l'air ambiant en vertu d'effets potentiels spécifiques sur la santé publique (p. ex. l'irritation, le cancer ou l'odeur). En Amérique du Nord, plusieurs juridictions (états, provinces, municipalités) ont adopté des valeurs limites d'exposition ambiante, souvent obtenues « mécaniquement » à partir des valeurs limites professionnelles, divisées par un facteur correcteur pour tenir compte des durées plus longues d'exposition et des populations plus hétérogènes. Cependant, la tendance est à la réévaluation de telles normes sur la base de nouvelles analyses quantitatives du risque. En Europe, le bureau régional de l'OMS a produit des lignes directrices sur la qualité de l'air portant sur une trentaine de substances dont huit sont des solvants [29]. Les limitations adoptées en Europe par la directive sur les émissions de solvants [28] permettent de réduire les émissions atmosphériques de l'ensemble des solvants qu'ils soient ou non photochimiquement réactifs.

● Réchauffement climatique

L'effet de serre résulte du piégeage par l'atmosphère de la partie du rayonnement solaire normalement retournée dans l'espace sous forme de rayonnement infrarouge. Phénomène naturel permettant de maintenir la température terrestre à un niveau modéré, son accentuation par des émissions accrues de gaz à effet de serre (GES) aurait pour conséquence d'augmenter la température au sol de 1,4 à 5,8 degrés centigrades au cours du XXI^e siècle, ce qui entraînerait des changements climatiques importants aux conséquences économiques et sanitaires catastrophiques pour une partie de la population mondiale [25, 30]. Le protocole de Kyoto, adopté en 1997, puis implanté progressivement dans les pays industrialisés comme en développement, a pour objectif de contrôler les émissions anthropiques de GES. L'effort porte principalement sur le bioxyde de carbone qui, par la quantité émise, contribue pour 65 % dans le réchauffement planétaire. Les produits fluorés ont cependant, molécule pour molécule, un potentiel de réchauffement global beaucoup plus élevé que le CO₂, le méthane ou l'oxyde nitreux. Les solvants fluorés, comme les perfluorocarbures (PFC), les hydrofluorocarbures (HFC), les hydrofluoroéthères (HFE) et les HCFC, en plus de ceux qui sont déjà en disgrâce de par leur effet sur la couche d'ozone, sont donc potentiellement visés. Notons que les COV en général, de par leur génération d'ozone troposphérique, contribuent au phénomène, l'ozone étant aussi un GES.

● Contamination des eaux et des sols

Les solvants, en raison de leur volatilité, se retrouvent principalement dans l'atmosphère. Cependant leur décharge dans le milieu à l'état liquide, du fait notamment de déversements accidentels ou de fuites de réservoirs, peut mener à une contamination des eaux et des sols nuisible à l'environnement (p. ex. écosystèmes aquatiques) et à la santé publique (p. ex. eau potable). Selon les familles de solvants la réglementation vise à contrôler les rejets à l'égout et à traiter les déchets par le recyclage ou l'élimination.

■ Prévention et substitution dans le cadre environnemental

● Production plus propre, prévention de la pollution

De la même façon que pour la protection de la santé des travailleurs, il est possible d'envisager, pour la protection de l'environnement, une hiérarchie des interventions préventives. Le tableau 1.2 en présente une synthèse [31-32]. Dans le domaine de la protection de l'environnement, l'approche de « production plus propre » ou de « prévention de la pollution » tend à être favorisée au détriment de l'approche d'élimination des déchets ou de celle du contrôle de la pollution, dite de « bout du tuyau », qui est le traitement des effluents et des émissions atmosphériques par des méthodes mécaniques, chimiques, thermiques ou biologiques. La production plus propre est un programme lancé en 1989 par le PNUE (Programme des Nations unies pour l'environnement). Elle est définie comme l'application continue d'une stratégie préventive intégrée à tous les procédés, produits et services dans une perspective de progrès dans le domaine de l'économie, de la vie sociale, de la santé, de la sécurité et de l'environnement. Elle comprend l'élimination ou la réduction à la source à la fois des quantités de produits toxiques et de leur toxicité [33]. La prévention de la pollution est un concept proche découlant de l'adoption en 1990 de la Loi sur la prévention de la pollution par les États-Unis. La prévention de la pollution est atteinte par la réduction à la source, laquelle est axée sur les matériaux, les procédés et les pratiques. Elle comprend la réduction des quantités de polluants générés (réduction des rejets), avant même tout recyclage ou traitement, et la réduction des dangers associés aux émissions (utilisation de produits moins toxiques) [32].

Tableau 1.2 – Hiérarchie des méthodes de protection de l'environnement

<p><i>Production plus propre</i> (Prévention de la pollution)</p> <p>1) Élimination à la source Substitution du procédé Substitution de la substance</p> <p>2) Réduction à la source Modifications réduisant l'utilisation</p> <p>3) Minimisation des déchets Recyclage, réutilisation sur place</p> <p><i>Recyclage</i> Recyclage extérieur, récupération, valorisation</p> <p><i>Contrôle de la pollution</i> (« bout du tuyau ») Captage, traitements chimiques, physiques, thermiques, biologiques</p> <p><i>Élimination des déchets</i> Enfouissement, stockage</p>
--

● Réduction des substances toxiques, éco-design, production durable, chimie verte

Comme éléments d'implantation des stratégies de production plus propre, on retrouve notamment les approches de « réduction des substances toxiques » et de « design pour l'environnement » ou éco-design. La première porte sur l'amélioration

des installations industrielles existantes afin de réduire leurs émissions toxiques par la substitution, la modification des procédés, la « reformulation » des produits, la modernisation de la production, l'amélioration de la maintenance et des opérations, et le recyclage dans le procédé [34]. L'éco-design vise à promouvoir la prise en considération des facteurs environnementaux dès la conception des produits et des procédés, notamment en procédant à des évaluations de cycle de vie [35]. Cette approche, plus proactive, est reliée au concept global de développement durable [36], c'est-à-dire un développement qui intègre les besoins environnementaux présents et futurs. Son pendant industriel appliqué à l'entreprise est l'écologie industrielle ou production durable [32, 37]. La « chimie verte » ou « chimie durable » est spécifiquement appliquée à l'industrie chimique : on y retrouve parmi ses douze principes celui d'utiliser des solvants plus sûrs [38].

L'élimination à la source et la substitution sont donc des points centraux dans les approches et les concepts modernes non seulement de la protection de l'environnement mais aussi du développement mondial. Nous avons vu de plus que les solvants ont des effets à la fois locaux et globaux sur l'environnement et la santé publique et sont donc à divers titres ciblés par les réglementations et les directives quant à leur utilisation et leur rejet dans l'environnement. On remarque cependant, comme plusieurs auteurs [37, 39, 40], que la dimension de la santé des travailleurs, souvent occultée, peine à trouver sa place dans ce schéma.

■ Solvants, travail, environnement : transferts de risque ou démarche intégrée?

Si l'on qualifie de verte la substitution motivée par des considérations environnementales, il faut éviter qu'elle ne se traduise par des effets pervers (ou « pervers ») pour la santé des travailleurs. Par exemple, l'utilisation de solvants de type essence minérale (« white spirit ») à la place du 1,1,1-trichloréthane (destructeur de la couche d'ozone) pour le dégraissage des métaux augmente le risque d'incendie. Quant au trichloréthylène, qui a souvent été adopté comme solution de remplacement au 1,1,1-trichloréthane, il s'agit d'un solvant notoirement plus toxique. Testud et coll., Antonsson et Wilson [41-43] présentent plusieurs exemples de tels cas de transferts de risque liés principalement à la substitution des hydrocarbures halogénés. Notons par exemple l'apparition récente en Californie de cas de neurotoxicité périphérique chez des mécaniciens automobiles en raison du remplacement des dégraissants à base de perchloréthylène par des dégraissants à base de n-hexane [41]. L'introduction de 2-bromopropane à la place de fréons dans une usine de l'industrie électronique en Corée a conduit à plusieurs cas d'atteinte à la fertilité chez les travailleurs des deux sexes [11]. L'utilisation accrue de nettoyeurs aqueux en remplacement de solvants volatils pour le dégraissage peut être perçue comme un transfert de risque entre le milieu de travail et l'air ambiant d'une part et l'eau d'autre part.

L'enjeu de la substitution consiste donc à associer procédés propres et procédés sûrs et à résoudre l'opposition entre prévention des risques professionnels et environnement pour progresser dans les deux directions [40]. L'effet « per-vert » de la substitution verte doit faire place à l'effet vertueux (ou « vert-ueux »). Pour y arriver, selon Quinn, les professionnels de la santé et de la sécurité du travail, sans abandonner leurs fonctions traditionnelles d'identification et de contrôle, doivent élargir leur champ d'action pour être plus présents dans la conception des postes de travail et des procédés de production [37]. La démarche à adopter doit intégrer les diverses dimensions de la santé et de la sécurité du travail, de l'environnement, de la technique, des coûts et des facteurs humains et organisationnels. Ces éléments sont repris en détail dans le chapitre 3.

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 R-098), Montréal, mai 1995.
2. Caldwell D.J., Armstrong T.W., Barone N.J., Suder J.A., Evans M.J. — Hydrocarbon solvent exposure data : compilation and analysis of the literature. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 2000, 61, 881-894.
3. Chen R., Seaton A.A. — Meta-analysis of mortality among workers exposed to organic solvents. *Occup. Med.*, 1996, 46, 337-344.
4. Tähti H., Aasmoe L., Syversen T. — Organic solvents. In : B. Ballantyne, T. Marrs, T. Syversen (éd.), *General and Applied Toxicology*, vol. 3. McMillan, Londres, 1999, 2030-2047.
5. Bruckner J.V., Warren D.A. — Toxic effects of solvents and vapors. In : C.D. Klaassen (éd.), *Casarett and Doull's Toxicology*. Mc Graw-Hill, New York, 6^e éd., 2001, 869-916.
6. Mergler D. — Le système nerveux, In : *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*. Bureau international du travail, 3^e éd. fr., 2000, Genève.
7. Danel V., Testud F. — Intoxications par les solvants et les hydrocarbures, In : A. Jaeger, J.A. Vale (éd.), *Intoxications aiguës*. Elsevier, Paris, 1999, 351-365.
8. Lauwerys R.R. — *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*. Masson, Paris, 4^e édition, 1999.
9. Haguenoer J.M., Nisse C. — Physiopathologie. *Arch. mal. prof.*, 1995, 56, 2, 91-97.
10. Spurgeon A. — The validity and interpretation of neurobehavioural data obtained in studies to investigate the neurotoxic effects of occupational exposure to mixtures of organic solvents. *Health and Safety Executive, Contract Research report 355/2001*. HSE books, Sudbury, Royaume-Uni, p. 100.
11. Figà-Talamanca I., Traina M.E., Urbani E. — Occupational exposure to metals, solvents and pesticides : recent evidence on male reproductive effects and biological markers. *Occup. Med.*, 2001, 51, 174-178.
12. INSERM. — *Éthers de glycol. Quels risques pour la santé?* Les Éditions Inserm, Paris, 1999.
13. Veulemans H., Steeno O., Masschelein R., Groeseneken D. — Exposure to ethylene glycol ethers and spermatogenic disorders in man : a case-control study. *Br. J. Ind. Med.*, 1993, 50, 71-78.
14. Cherry N., Labrèche F., Collins J., Tulandi T. — Occupational exposure to solvents and male infertility. *Occup. Environ. Med.*, 2001, 58, 635-640.
15. Tielemans E., Burdof A., te Velde E.R., Weber R.F.A., van Kooij R., Veulemans H., Heederick D. — Occupational related exposures and reduced semen quality : a case-control study. *Fertil. Steril.*, 1999, 71, 690-696.
16. Khattak S., Moghtader G.K., McMartin K., Barrera M., Kennedy D., Koren G. — Pregnancy outcome following gestational exposure to organic solvents. *J. Am. Med. Assoc.*, 1998, 281, 1106-1109.
17. Cordier S., Bergeret A., Goujard J., Ha M.C., Aymé S., Bianchi F., Calzolari E., De Wale H.E.K., Knill-Jones R., Candela S., Dale I., Dananché B., de Vigan C., Févotte J., Kiel G., Mandereau L. — Congenital malformations and maternal occupational exposure to glycol ethers. *Epidemiology*, 1997, 8, 355-363.
18. INRS. — Produits chimiques cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction. Classification réglementaire. ND 2168-187-02. *Cahiers de Notes Documentaires. Hygiène et sécurité du travail*, 2002, 187, 5-59.
19. Stengel B., Cénée S., Limasset J.C., Protois J.C., Marcelli A., Brochard P., Hémon D. — Organic solvent exposure may increase the risk of glomerular nephropathies with chronic renal failure. *Int. J. Epi.*, 1995, 24, 427-434.
20. Arnaud J., De Gaudemaris R., Carpentier P., Hours M., Bergeret A. — Sclérodémie et facteurs professionnels et de l'environnement : étude cas-témoin en population générale. *Arch. Mal. Prof.*, 2002, 63, 144.
21. Lacey J.V., Laing T.J., Mayes M.D., Schottenfeld D. — Petroleum distillate solvents as risk factors for undifferentiated connective tissue disease. *Am. J. Epi.*, 1999, 149, 8, 761-770.

22. Auger P.L. — Intolérance multiple aux produits chimiques (ou polytoxico-sensibilité). *Bulletin d'information en santé environnementale*, 2000, 11, 1, 1-4 (www.inspq.qc.ca/bise/bise/index.htm).
23. Frisch C., Gimenez C., Choudat D., Conso F. — Le syndrome d'intolérance aux odeurs chimiques. *Arch. Mal. prof.*, 1992, 53, 371-373.
24. Prost G., Tell J.P., Bergeret A., Davezies P., Normand J.C. — Intolérance acquise aux solvants. *Arch. Mal. Prof.*, 1992, 53, 369-370.
25. Chevalier P., Gosselin P. — La planète et nous. In : M. Gérin, P. Gosselin, S. Cordier, C. Viau, P. Quénel, E. Dewailly (éd.), *Environnement et santé publique*, Edisem-Tec et Doc, Montréal-Paris, 2003.
26. Quénel P., Dab W., Festy B., Viau C., Zmirou D. — Pollution atmosphérique. In : M. Gérin, P. Gosselin, S. Cordier, C. Viau, P. Quénel, E. Dewailly (éd.), *Environnement et santé publique*. Edisem-Tec et Doc, Montréal-Paris, 2003.
27. ESIG. — L'Union européenne adopte la directive sur les émissions de solvants. *Solutions*, 1999, 5, European Solvents Industry Group, Bruxelles.
28. CCE. — Directive 1999/13/CE du conseil du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dans certaines activités et installations. Journal officiel des Communautés européennes, 29 mars 1999, L 85/1-L 85/22.
29. WHO. — *Air quality guidelines for Europe*, 2^e éd., WHO Regional Publications, European Series, 91, 2000, Copenhague.
30. Fortin L. — Changements climatiques et risques pour la santé : une première conférence canadienne. *Bulletin d'information en santé environnementale*, 2001, 12, 6, 1-4 (www.inspq.qc.ca/bise/bise/index.htm).
31. Cazalas F., Gautron R. — Les technologies propres. In : *Maîtriser les pollutions*. Les Éditions de l'environnement, Paris, 1993, 187-188.
32. Hammer W.B. — What is the relationship among cleaner production, pollution prevention, waste minimization and ISO 14000? In : *Proceedings of the first Asian conference on cleaner production in chemical industry*. Taipei, 9-10 décembre 1996, National Center for Cleaner Production, Taiwan.
33. PNUE. — *Déclaration internationale pour une production plus propre*. Programme des Nations Unies pour l'environnement, Paris, 2002 (www.unep.org/pc/cp/declaration).
34. TURI 1. — *Toxics use reduction. Fact sheet 1*. The Massachusetts Toxics Use Reduction Institute, Lowell, 1994.
35. TURI 2. — *Design for the environment. Fact sheet 2*. The Massachusetts Toxics Use Reduction Institute, Lowell, 1994.
36. Commission mondiale sur l'environnement et le développement. — *Notre avenir à tous*. Les Éditions du Fleuve, Montréal, 1988.
37. Quinn M.M., Kriebel D., Geiser K., Moure-Eraso R. — Sustainable production : a proposed strategy for the work environment. *Am. J. Ind. Med.*, 1998, 34, 297-304.
38. Ritter S.K. — Green chemistry. *Chem. Eng. News*, 2001, 79, N29, 27-34.
39. Armenti K. — The inability of OSHA and EPA coordination of occupational and environmental health concerns and how pollution prevention can serve as a model of primary prevention within both OSHA and EPA policy framework. *The 129th Annual meeting of APHA*. American Public Health Association, Atlanta, 21-25 octobre 2001.
40. André J.C., Héry M., Midoux N. — Protection de l'environnement et hygiène industrielle : vers des procédés propres et sûrs? *Cahiers de Notes Documentaires. Hygiène et sécurité du travail*, 1997, 168, 501-506.
41. Wilson M.P. — Peripheral neuropathy and n-hexane exposure among automotive mechanics : follow-up of a case study. In : *The 128th Annual meeting of APHA*. American Public Health Association, Boston, 12-16 novembre 2000.
42. Testud F., Martin J.C., Descotes J., Conso F. — Intoxications liées à la substitution des hydrocarbures halogénés. *Revue de la littérature. Arch. mal. prof.*, 2000, 61, 4, 278-281.
43. Antonsson A.B. — Substitution of dangerous chemicals. The solution to problems with chemical health hazards in the work environment? *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1995, 56, 394-397.

2

Les grandes familles de solvants organiques

Utilisations et aspects physico-chimiques

par D. Bégin, M. Gérin

■ Introduction – Définitions

Un solvant, par définition, est une substance qui a le pouvoir de former avec d'autres substances une solution homogène. Dans le contexte industriel, on se limite traditionnellement aux solvants organiques, c'est-à-dire ceux qui contiennent au moins un atome de carbone dans leur structure moléculaire. L'eau n'est donc pas traitée dans ce chapitre. D'après Cohr, un solvant organique est un composé chimique ou un mélange qui est liquide entre 0 °C et 200 °C approximativement, qui est volatil et relativement inerte chimiquement [1]. Dans la plupart des applications, le solvant joue un rôle transitoire en facilitant un processus ou en réalisant une tâche pour être ensuite évacué du procédé. Les solvants sont ainsi utilisés pour extraire (p. ex. industries chimique, pétrochimique, pharmaceutique et alimentaire), dissoudre (p. ex. dégraissage) et suspendre (p. ex. peintures) des substances généralement insolubles dans l'eau ou pour modifier les propriétés physiques d'un matériau (p. ex. diluant). Ce chapitre vise à présenter les grandes catégories des solvants « classiques », y compris les mélanges, en les mettant en relation avec leurs utilisations et leurs propriétés physico-chimiques. Les procédés de fabrication des solvants ne sont pas abordés ni les solvants utilisés uniquement comme réactifs ou comme milieu réactionnel. Les « nouveaux » solvants et les préparations à base d'eau seront décrits au chapitre 4.

■ Utilisation des solvants

La consommation canadienne de solvants a été estimée en 1991 à 1 331 kt si l'on inclut les solvants utilisés comme réactifs [2]. La consommation française serait d'environ le double [3]. De grandes quantités de solvants sont utilisées comme réactifs. À titre d'exemple, sur 700 kt de méthanol utilisées au Canada en 1996, 289 kt

ont servi à la synthèse du formaldéhyde, 160 kt pour produire du méthyl t-butyléther (MTBE) et 60 kt pour fabriquer diverses amines méthylées [4]. Les solvants les plus utilisés au début des années 90 au Canada par ordre décroissant d'utilisation étaient les suivants : hydrocarbures, alcools, glycols, halogénés, cétones, esters. Le tableau 2.1 présente la consommation annuelle d'une douzaine de solvants au Canada et aux États-Unis dans la deuxième moitié des années 90. L'utilisation de certains solvants halogénés (p. ex. 1,1,1-trichloréthane) a cessé au cours des dernières années en raison du protocole de Montréal visant la protection de la couche d'ozone stratosphérique. La réapparition d'autres solvants halogénés (p. ex. trichloréthylène) dans divers secteurs pour remplacer ces derniers est également un fait notable. L'ordre d'importance d'utilisation des solvants est différent en Amérique du Nord et en Europe. À titre d'exemple les esters seraient privilégiés dans les peintures industrielles en Europe alors que les cétones seraient davantage utilisées aux États-Unis et au Canada dans cette application [5]. Le tableau 2.2 présente l'utilisation des hydrocarbures et des solvants oxygénés par secteur en Europe occidentale. La consommation européenne de ces types de solvants aurait été de 4,3 Mt en 1995 [6]. La consommation européenne de solvants chlorés (dichlorométhane + trichloréthylène + perchloréthylène) était de 336 kt en 1995¹. L'Europe occidentale consommait donc cette année-là un total d'environ 4,6 Mt de solvants organiques.

Tableau 2.1 – Consommation annuelle en kilotonnes (kt) de douze solvants au Canada et aux États-Unis¹

<i>Solvant</i> ²	<i>Année</i>	<i>Canada (kt)</i>	<i>USA (kt)</i>
Xylènes	1997	40,0	–
Toluène	1995	36,0	270
Éthanol	1998	22,0	404
Isopropanol	1996	12,1	199,8
Acétone	1996	12,0	202
Dichlorométhane	1999	5,8	50,5
2-Butanone	1995	5,3	153,1
Perchloréthylène	1996	5,0	53,4
n-Hexane	1998	4,1	–
n-Butanol	1996	3,0	–
Trichloréthylène	1996	2,9	32,8
Méthylisobutylcétone	1995	2,2	–

1. Tiré de : *CPI Product Profiles*, Camford Information Services Inc., Scarborough, ON, <http://www.camfordinfo.com>

2. Les quantités rapportées renvoient aux utilisations suivantes : adhésif, décapant, dégraissant, diluant d'encre, nettoyage à sec, nettoyant, peinture, scellant, solvant.

■ Propriétés physico-chimiques

En plus du coût, les propriétés physico-chimiques, reliées intimement à la performance technique, sont les paramètres cruciaux qui déterminent les types d'utilisation industrielle des solvants et leur mise en œuvre. Elles permettent

1. André Orban, European Chlorinated Solvent Association (Bruxelles), communication personnelle, mars 2001, <http://www.eurochlor.org/>

Tableau 2.2 – Utilisation des hydrocarbures et des solvants oxygénés par secteurs en Europe occidentale en 1993¹ [6]

Secteur d'utilisation	Pourcentage
Peintures et revêtements	46
Produits pharmaceutiques	9
Autres utilisations industrielles	8
Produits d'entretien domestique et de véhicules	6
Articles de toilette/cosmétiques	6
Encres d'imprimerie	6
Adhésifs	6
Nettoyage des métaux/industriel	4
Fabrication de caoutchoucs et polymères	4
Extraction d'huiles végétales/aliments	2
Agrochimie	2
Nettoyage à sec	1

1. Les données présentées dans ce tableau sont valables également pour l'année 1995 selon le consortium European Solvents Industry Group (Bruxelles), <http://www.esig.org/solvfrm.htm>

également de prévoir une partie de leur comportement environnemental. Seules les propriétés les plus couramment rapportées en milieu industriel sont présentées ci-dessous. Les propriétés reliées spécifiquement aux dangers d'explosion et d'incendie sont décrites au chapitre 8. L'annexe, page 29, présente une dizaine de propriétés physico-chimiques pour 62 solvants d'utilisation courante classés par familles chimiques (tableaux 1 à 9). Ces propriétés sont tirées notamment des monographies de Riddick et coll. [7], Archer [8], Huntsman [9], Lide [10], Flick [11] et IARC [12]. Bien que relié spécifiquement au danger d'incendie, le point d'éclair est également inclus dans les tableaux en raison de sa grande utilité.

● Densité

La densité d'une substance est définie par sa masse par unité de volume et est exprimée dans le système international (SI) en kilogramme par mètre cube (kg/m^3). En pratique, on utilise plutôt le gramme par centimètre cube (g/cm^3 , système CGS). Le poids spécifique d'un liquide est le rapport du poids d'un volume quelconque du liquide à 25 °C au poids d'un volume égal d'eau à 4 °C. Les températures de référence peuvent différer. Le poids spécifique est une variable sans unité. Les substances possédant un poids spécifique inférieur à l'unité sont plus légères que l'eau et flottent sur l'eau si elles n'y sont pas miscibles. À l'exception des solvants halogénés la plupart des solvants sont plus légers que l'eau. Ceci explique pourquoi la majorité des feux de solvants ne peuvent être étouffés par l'eau, ceux-ci étant plus légers que l'eau et y étant insolubles. La densité des solvants affecte leur mode de stockage ainsi que le prix de vente des formulations.

● Point d'ébullition

Le point d'ébullition est la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est égale à celle de la pression atmosphérique normale (101,3 kPa), soit la

température à laquelle la substance (le solvant) passe de l'état liquide à l'état gazeux. L'unité de mesure de cette variable dans le système international est le degré Kelvin mais, en pratique, on utilise le degré Celsius. En l'absence de données sur la tension de vapeur ou le taux d'évaporation, le point d'ébullition permet une première évaluation de la volatilité d'un solvant. Il permet également, par exemple, d'évaluer son utilisation possible dans les machines de dégraissage à la vapeur (un point d'ébullition trop élevé étant défavorable au point de vue énergétique) et son recyclage possible par distillation (un point d'ébullition élevé pouvant nécessiter une distillation sous vide pour éviter la dégradation thermique).

● Tension de vapeur

La tension ou pression de vapeur saturante d'un solvant est la pression exercée par sa vapeur lorsqu'elle est à l'équilibre avec le liquide. L'unité de mesure de cette variable est le kilopascal (kPa) quoique l'on utilise encore souvent le millimètre de mercure (mmHg ou Torr; 1 kPa = 7,5 mmHg). La tension de vapeur est rapportée le plus souvent à 25 °C. Plus la tension de vapeur est élevée et plus le solvant a une tendance naturelle à s'évaporer. À partir de la tension de vapeur saturante, on peut évaluer pour une température donnée quelle serait la concentration maximale de vapeurs de solvant qui pourrait être atteinte, c'est-à-dire celle immédiatement au-dessus de la phase liquide. Il suffit, pour un calcul rapide, de multiplier la tension de vapeur en mmHg par 1 300, ou celle en kPa par 10 000, pour obtenir la concentration de vapeur saturante en ppm.

● Chaleur de vaporisation

La chaleur de vaporisation ou chaleur latente de vaporisation d'un solvant est la quantité de chaleur requise pour vaporiser une quantité définie de solvant. Elle varie inversement en fonction de la température. Ses unités sont le kilojoule par mole dans le système international (kJ/mol) et la kilocalorie par mole dans le système CGS (kcal/mol). Ce paramètre est utile à connaître notamment pour la comparaison des solvants quant à leur exigence énergétique dans le domaine du dégraissage à la vapeur de surfaces métalliques.

● Taux d'évaporation

Le taux d'évaporation absolu d'un solvant est la quantité de matière qui s'évapore d'une surface par unité de temps. La littérature rapporte cependant les taux d'évaporation relatifs c'est-à-dire par rapport à un solvant de référence, soit l'éther éthylique ou l'acétate de butyle normal. Cette variable dépend des conditions environnementales (p. ex. température, débit d'air à la surface). Elle est sans unité. La méthode D3539 de l'*American Society for Testing and Materials* (West Conshohocken) est largement utilisée en Amérique du Nord pour la détermination des taux d'évaporation des solvants [13]. Les taux d'évaporation des solvants sont très utilisés dans la formulation des peintures, des adhésifs et des encres.

● Viscosité

Ce paramètre permet d'évaluer la difficulté d'un fluide à s'écouler. Le coefficient de viscosité ou viscosité dynamique se définit comme étant la force nécessaire au déplacement d'une surface plane de liquide de 1 cm² avec une vitesse de 1 cm/s par rapport à une autre surface plane de même liquide qui lui est parallèle à une

distance de 1 cm [14]. L'unité de viscosité dynamique dans le système international est le pascal seconde (Pa·s). En pratique on utilise également le poise (1 P = 0,1 Pa·s = 0,1 N·s/m² = 1 dyne·s/cm²) et le centipoise (1 cP = 1 mPa·s). La viscosité est importante lors de la formulation d'un mélange ainsi que lors du choix du mode d'application, par exemple par pulvérisation.

● Tension superficielle

La tension superficielle est définie comme la résultante des forces intermoléculaires s'exerçant sur les molécules à la surface libre d'un liquide qui ont tendance à réduire au minimum la surface du liquide et à conférer à la surface des propriétés semblables à celles d'une peau élastique tendue. Lorsque deux liquides dissemblables sont en contact, ces forces intermoléculaires modifieront la forme de l'interface jusqu'à ce que l'énergie potentielle de tout le système moléculaire atteigne un minimum [14]. Ses unités dans le système international sont le newton par mètre (N/m). Le système CGS utilise le dyne par centimètre (1 dyne/cm = 0,001 N/m). La tension superficielle est un paramètre utile à connaître pour évaluer la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface.

● Paramètres de solubilité

La capacité de solubilisation d'un solvant pour un soluté donné, aussi appelé son pouvoir solvant, est une donnée essentielle d'un solvant. J. H. Hildebrand, et par la suite C. M. Hansen, ont développé la théorie des paramètres de solubilité [8]. Le paramètre de solubilité (δ) ou densité de l'énergie de cohésion, exprimé en (J cm⁻³)^{1/2}, est une fonction de l'énergie molaire de vaporisation (E) et du volume molaire (V) du liquide selon l'équation suivante :

$$\delta = (E/V)^{1/2}$$

Le paramètre de solubilité est une mesure des forces d'attraction entre les molécules d'une substance. Un solvant dissout bien un soluté lorsque leurs paramètres de solubilité sont identiques ou très proches. De façon plus précise le paramètre de solubilité peut être subdivisé en trois parties : la composante de dispersion ou forces non polaires d'attraction intermoléculaire (δ_d), la composante polaire (δ_p) et la composante des ponts hydrogène (δ_h). Hansen a ainsi défini le paramètre de solubilité total (δ_t) par l'équation suivante :

$$\delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

Deux solvants auront un pouvoir de solubilisation proche lorsque leurs trois composantes sont proches, ce qui permet d'optimiser la recherche de solvants de substitution.

Les paramètres de solubilité ont de nombreuses applications, notamment dans la conception des revêtements organiques.

● Indice Kauri-butanol (Kb)

L'indice Kb est une mesure indirecte de la « force » d'un solvant. Il est déterminé expérimentalement de façon simple. On prépare 20 g d'une solution standard de gomme kauri (une résine naturelle, dite copal, extraite d'un arbre tropical) dans le 1-butanol, qui est un très bon solvant pour cette résine. Tout ajout d'un autre solvant, dans lequel la gomme est nécessairement moins soluble, va abaisser le pouvoir solvant du mélange 1-butanol autre solvant, jusqu'à ce qu'on atteigne le point de précipitation qui sera vu expérimentalement par apparition de turbidité.

L'indice K_b est le volume en mL de solvant nécessaire pour atteindre un degré de turbidité donné [15]. Plus le solvant ajouté sera « fort », plus il faudra en rajouter avant d'atteindre ce point, plus le K_b sera élevé. Le test ne peut être utilisé pour les solvants oxygénés comme le 1-butanol car ils sont d'excellents solvants pour ce type de résine et peuvent donner des K_b « infinis ». Le K_b a été développé à l'origine pour indiquer le pouvoir solvant des hydrocarbures dans une perspective de formulation de peintures et vernis. On le retrouve cependant fréquemment cité dans la littérature commerciale pour d'autres applications, notamment de nettoyage, de dégraissage ou de décapage, et pour diverses familles de solvants. Cette valeur doit donc être interprétée avec précaution. En règle générale les bons solvants sont ceux avec des K_b proches ou supérieurs à 100 (p. ex. toluène, xylène, trichloréthylène), et les faibles sont inférieurs à 30 environ (par exemple alcanes linéaires, solvants fluorés), avec des produits comme les terpènes et les alicycliques occupant des valeurs intermédiaires.

● Constante diélectrique

La constante diélectrique ou permittivité relative d'un solvant est sa capacité à stocker une énergie potentielle électrique sous l'influence d'un champ électrique. Elle se définit comme le rapport de la capacité d'un condensateur comportant le solvant comme diélectrique, sur la capacité qu'aurait le même condensateur qui utiliserait le vide (ou l'air) comme diélectrique [14]. La constante diélectrique est sans unité. Plus ce paramètre augmente, plus le solvant a un pouvoir d'ionisation élevé ou de solubilisation pour les substances ioniques. Les solvants dont la constante diélectrique est élevée sont utilisés dans les revêtements appliqués par pulvérisation électrostatique.

■ Grandes familles de solvants

Les solvants organiques peuvent être classés dans quelques grandes familles chimiques déterminées par la nature de leur structure moléculaire. Les utilisations spécifiques des solvants sont tirées principalement de la monographie d'Archer [8]. Les propriétés présentées en annexe, page 29, prennent le même ordre que ci-dessous.

● Hydrocarbures

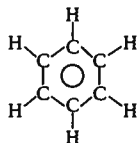
Les hydrocarbures constituent la classe de solvants organiques la plus répandue. Les solvants de cette catégorie ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène dans leur structure moléculaire. On distingue les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques ainsi que les mélanges pétroliers complexes.

Hydrocarbures aliphatiques

Les hydrocarbures aliphatiques saturés (alcanes, parfois appelés aussi paraffines) ont la formule C_nH_{2n+2} mais seules les molécules avec cinq carbones et plus sont des solvants liquides à la température normale. Les chaînes carbonées peuvent être linéaires (p. ex. n-hexane) ou ramifiées (p. ex. iso-pentane). Les hydrocarbures aliphatiques insaturés (p. ex. les alcènes, ou oléfines, comportant une double liaison) sont moins répandus comme solvants sauf pour certains produits naturels comme les terpènes. On peut également classer les composés cycliques, saturés ou non (sauf les aromatiques), dans la catégorie des hydrocarbures aliphatiques quoique la série alicyclique soit strictement leur classe d'adoption. On retrouve dans cette catégorie de nombreux solvants comme le cyclohexane. Les solvants aliphatiques sont utilisés notamment dans les adhésifs (p. ex. hexane).

Hydrocarbures aromatiques

La série aromatique comprend tous les liquides volatils dont la structure moléculaire comporte le noyau benzénique :



Les solvants aromatiques comportent généralement un seul cycle benzénique avec une ou plusieurs chaînes latérales comme le toluène et les xylènes. Les hydrocarbures aromatiques sont largement utilisés dans la formulation de peintures industrielles. Le benzène n'est plus utilisé comme solvant industriel mais peut se retrouver en très faibles quantités (généralement < 0,1 %) comme impureté dans d'autres solvants de la famille des hydrocarbures. On utilise communément le terme d'hydrocarbure aromatique lourd lorsqu'il y a trois carbones ou plus au total sur une ou plusieurs chaînes latérales.

Mélanges complexes

Les raffineries de pétrole, en plus de produire les hydrocarbures simples mentionnés plus haut (sauf les terpènes), fabriquent des mélanges complexes d'hydrocarbures aliphatiques, aromatiques ou comportant les deux séries à la fois. Ces coupes pétrolières se distinguent par leur gamme de point d'ébullition et leur composition chimique, selon les fractions dont ils sont dérivés et les divers traitements auxquelles elles sont soumises : hydrodésulfuration (pour enlever l'hydrogène sulfuré), hydrotraitement (hydrogénation catalytique qui convertit les aromatiques en alicycliques, aussi appelés naphténiques), extraction par solvant (pour extraire les aromatiques) ou reformage catalytique (pour augmenter notamment la teneur en aromatiques). Leur nomenclature est complexe et diffère souvent entre l'Europe et l'Amérique du Nord. On peut les regrouper en trois grandes catégories, comportant chacune plusieurs sous-catégories [12].

Les mélanges à plus faible point d'ébullition ou *special boiling range solvents*, dont les *VM & P naphtha*, sont utilisés principalement dans les adhésifs, les peintures et l'industrie du caoutchouc. La plupart sont désormais hydrotraités (p. ex. le *VM & P Naphtha HT* de Shell) et comportent peu de n-hexane. Dans certaines spécialités des proportions importantes d'aromatiques peuvent être ajoutées. De point d'ébullition plus élevé, les essences minérales (c'est-à-dire les *Mineral Spirits* en Amérique du Nord ou *White Spirits* en Europe), dont le solvant *Stoddard*, sont utilisées dans les peintures et pour le dégraissage. Ce sont des mélanges composés principalement d'hydrocarbures aliphatiques (et alicycliques) avec, selon les catégories, une fraction d'hydrocarbures aromatiques lourds, ne dépassant généralement pas 25 % (p. ex. le *Varsol* de ExxonMobil). La troisième grande catégorie est constituée des mélanges comprenant principalement des hydrocarbures aromatiques lourds, c'est-à-dire à haut point d'ébullition (p. ex. le *Solvesso 100* de ExxonMobil Europe), qui ont un pouvoir de dissolution sensiblement plus élevé que les catégories précédentes. Notons que la plupart des fabricants ou des fournisseurs proposent des produits dans les diverses gammes présentées ici. Le chapitre 4 présente la gamme des solvants pétroliers d'introduction plus récente.

• Alcools

Les alcools sont des solvants oxygénés de synthèse caractérisés par la fonction hydroxyle (p. ex. méthanol, éthanol, isopropanol). Les alcools résultent de la

substitution de l'hydrogène sur un hydrocarbure R-H par la fonction -OH pour donner R-OH (sauf dans le cas d'un hydrogène sur le cycle aromatique qui donne un *phénol* dont les propriétés chimiques sont passablement différentes des alcools). On parle d'alcool monohydrique s'il n'y a qu'une seule fonction hydroxyle par molécule.

La fonction hydroxyle produit une élévation importante du point d'ébullition et de la viscosité de l'hydrocarbure correspondant en raison de la présence de *liaisons hydrogène*. Les alcools sont solubles dans l'eau. La solubilité diminue cependant en fonction de la masse moléculaire de l'alcool. Les alcools ont des densités et des tensions superficielles semblables à plusieurs cétones aliphatiques. Ils possèdent une large gamme de taux d'évaporation et un excellent pouvoir solvant pour divers polymères et résines. Les alcools sont utilisés dans la formulation de détergents, de produits de soins personnels (p. ex. éthanol dans les parfums, isopropanol comme alcool à friction), de revêtements (p. ex. nitrate de cellulose), adhésifs et encres.

● Glycols

Les glycols sont des solvants de synthèse caractérisés par la double (diols ou dialcools) ou triple (triols) fonction hydroxyle. Par rapport aux alcools simples, l'augmentation du nombre de groupes hydroxyle entraîne une augmentation très importante de leur point d'ébullition et de leur viscosité ainsi qu'une solubilité accrue dans l'eau. Les glycols sont peu volatils. L'éthylène glycol est le plus connu des glycols. Il est utilisé notamment comme antigel dans les radiateurs d'automobile et dans les peintures en phase aqueuse. Le propylène glycol, moins toxique, est employé dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique.

● Hydrocarbures halogénés

Les solvants halogénés sont des hydrocarbures dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été substitués par des halogènes (fluor, chlore, brome, iode). Les solvants chlorés sont les plus répandus suivis des fluorés. La plus grande partie des solvants halogénés est issue des hydrocarbures aliphatiques. Certains solvants halogénés, jadis très utilisés, ont été bannis en raison du protocole de Montréal pour la protection de la couche d'ozone stratosphérique. C'est le cas notamment du 1,1,1-trichloréthane et du 1,1,2-trichlorotrifluoréthane (CFC-113) dont nous présentons cependant les propriétés physico-chimiques en annexe à des fins de référence et de comparaison. Plusieurs solvants halogénés sont ininflammables. Ils ont tous des points d'ébullition et des densités plus élevés que ceux des hydrocarbures correspondants. Ils sont insolubles dans l'eau mais sont d'excellents solvants pour de nombreux polymères synthétiques, huiles et graisses minérales. Les solvants halogénés sont largement utilisés dans le dégraissage à la vapeur de surfaces métalliques (p. ex. trichloréthylène). Le chauffage des solvants halogénés et leur contact constant avec divers alliages dans de telles applications exigent la présence de stabilisants (p. ex. époxydes). D'autres applications incluent le décapage de peinture (dichlorométhane) et le nettoyage à sec (perchloréthylène). Les solvants fluorés et d'autres spécialités plus récentes sont traités au chapitre 4.

● Cétones

Les cétones sont caractérisées par la fonction carbonyle à laquelle se rattachent deux chaînes carbonées. Les aldéhydes possèdent le même groupement fonctionnel mais seulement une chaîne carbonée s'y rattache, l'autre chaîne étant

remplacée par un atome d'hydrogène. Les aldéhydes ne sont pas traités ici parce qu'ils sont employés surtout comme réactifs ou comme solvants dans des procédés en circuit fermé.

Les cétones de faibles poids moléculaires sont solubles dans l'eau. À partir de C_5 , cette solubilité est presque nulle. Les cétones sont des solvants à haut pouvoir de dissolution. Elles ont généralement des densités plus faibles que celles des autres solvants oxygénés. Ces propriétés permettent la formulation de revêtements à hauts pourcentages de solides, réduisant ainsi les quantités de composés organiques volatils (COV) émises dans l'atmosphère. Les cétones ont également de faibles tensions superficielles, une autre caractéristique intéressante pour la formulation des revêtements très garnissants. Elles offrent une large gamme de taux d'évaporation, de faibles viscosités et sont miscibles avec les hydrocarbures peu coûteux, des propriétés appréciées dans la formulation des peintures. En plus de leur utilisation dans la formulation de peintures et de laques, les cétones sont employées dans les nettoyants et les dégraissants industriels, les adhésifs et en extraction.

Les cétones les plus connues sont les suivantes : acétone, méthyléthylcétone (MEK) ou butanone, méthylisobutylcétone (MIBK). Ces solvants sont très volatils et inflammables.

● Esters

Les esters organiques, comme les acides organiques, sont caractérisés par le groupe carboxyle. Ils sont obtenus par réaction d'un acide organique avec un alcool. Les acétates sont les esters les plus utilisés comme solvants. Il existe également des acétates complexes ou mélanges produits à partir de fractions pétrolières (p. ex. la série *Exxate* de ExxonMobil Chemical Company, Houston). Les esters de faibles poids moléculaires sont partiellement solubles dans l'eau. Les esters ont de faibles tensions superficielles et se présentent dans une large gamme de taux d'évaporation. Ils sont utilisés notamment dans la formulation de peintures, de laques, d'adhésifs et d'encre. Certains esters d'introduction plus récente sont traités au chapitre 4.

● Éthers

Les éthers résultent de la déshydratation des alcools pour former la liaison R-O-R' où R et R' sont des chaînes carbonées aliphatiques ou aromatiques (R peut être égal à R' comme dans le cas de l'éther diéthylique). Les éthers aliphatiques sont peu solubles dans l'eau alors que les éthers alicycliques le sont plus. Les éthers ont tendance à former des peroxydes et des hydroperoxydes qui posent des problèmes de sécurité en raison de leur potentiel explosif. Les éthers aliphatiques de faibles poids moléculaires sont très volatils et inflammables.

Les éthers aliphatiques sont utilisés comme solvants réactionnels. Le MTBE (méthyl t-butyléther) est utilisé pour augmenter l'indice d'octane dans les carburants. Le tétrahydrofurane, un éther cyclique, est utilisé comme solvant de polymère pour l'application de revêtements industriels spécialisés et pour le collage de tuyaux en chlorure de polyvinyle et autres substrats. Plusieurs diéthers aliphatiques sont solubles dans l'eau et dans les hydrocarbures. Ils sont utilisés dans diverses applications spécialisées telles que la fabrication de circuits imprimés.

● Éthers de glycol

Les éthers de glycol [16-18] forment une large famille de solvants dérivés de l'éthylène glycol ou du propylène glycol qui sont, aux conditions normales d'utilisation, des liquides incolores à l'odeur d'éther, modérément volatils et de viscosité

moyenne. Ils possèdent un caractère amphiphile qui leur confère une affinité à la fois pour les composés polaires (eau, alcools, cétones par exemple) et les composés apolaires (hydrocarbures). Les éthers de glycols sont donc de bons solvants pour de nombreuses substances et peuvent être utilisés pour rendre miscibles des solvants autrement non-miscibles. Ainsi, plusieurs produits en phase aqueuse contiennent un éther de glycol comme solvant de couplage, cosolvant ou agent de coalescence (p. ex. nettoyants aqueux, peintures à l'eau). Leurs caractéristiques physico-chimiques intéressantes ont contribué à l'essor industriel des éthers de glycol notamment dans les peintures, les adhésifs, les encres, les vernis, les diluants, les décapants, les fluides de coupes, les produits d'entretien et les cosmétiques.

Les éthers de glycol sont principalement synthétisés par réaction d'alcool avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène. De façon générale, un éther de glycol est formé par la fixation d'un radical alkyl par liaison éther sur l'une des fonctions alcool du glycol correspondant. La figure 2.1 présente les structures des différents types d'éther de glycol. Les éthers de glycol peuvent également posséder plusieurs groupements oxyéthyléniques ou oxypropyléniques; on parle alors d'éthers de glycol dérivés du di- ou triéthylène (ou propylène) glycol selon les cas. La réaction d'un éther de glycol avec un acide organique (en général l'acide acétique) fournit l'ester correspondant (p. ex. acétate de méthoxyéthanol). Il existe également des éthers de glycol dont les deux fonctions alcool sont alkylées, appelés dialkyléthers de l'éthylène ou du propylène glycol, ou glymes (p. ex. 2-méthoxy-méthoxyéthanol). Les glymes peuvent être obtenus par alkylation directe de l'éthylène ou du propylène glycol. Les éthers esters et les glymes, qui ne contiennent pas de fonction alcool, sont cependant généralement classés dans la grande famille des éthers de glycols de par leurs propriétés physico-chimiques, leurs utilisations et leurs propriétés toxiques qui en sont proches. Les séries dites éthyléniques et propyléniques regroupent l'ensemble des composés dans chacune des colonnes de la figure 2.1.

Le nombre d'éthers de glycol que l'on pourrait théoriquement synthétiser est considérable. Cependant, notamment en raison de considérations techniques,

Glycols	HO-CH ₂ -CH ₂ -OH Éthylène glycol	HO-CH ₂ -CH-CH ₃ OH Propylène glycol
Éthers de glycol	R-(O-CH ₂ -CH ₂) _n -OH n=1: éther dérivé de l'éthylène glycol* n=2: éther dérivé du diéthylène glycol n=3: éther dérivé du triéthylène glycol * même chose pour le propylène glycol	R-(O-CH ₂ -CH(CH ₃)) _n -OH R-(O-CH(CH ₃)-CH ₂) _n -OH isomère alpha (fonction alcool secondaire) isomère bêta (fonction alcool primaire)
Glymes (diéthers)	R-(O-CH ₂ -CH ₂) _n -OR n=1: glyme n=2: diglyme n=3: triglyme	R-(O-CH ₂ -CH(CH ₃)) _n -OR R-(O-CH(CH ₃)-CH ₂) _n -OR
Éthers Esters (acétates)	R-(O-CH ₂ -CH ₂) _n -O-C(=O)-CH ₃	R-(O-CH ₂ -CH(CH ₃)) _n -O-C(=O)-CH ₃ R-(O-CH(CH ₃)-CH ₂) _n -O-C(=O)-CH ₃
Radicaux (R)	CH ₃ - méthyl C ₂ H ₅ - éthyl	C ₃ H ₇ - n-propyl isopropyl C ₄ H ₉ - n-butyl isobutyl C ₆ H ₅ - phényl

Figure 2.1 - Structure chimique des éthers de glycols et dérivés.

financières et de disponibilité des matières premières, il est possible de réduire à une vingtaine le nombre de composés produits et utilisés de façon industrielle. Les éthers de glycols les plus courants sont présentés au tableau 2.3. On observe aujourd'hui une tendance à substituer les produits dérivés de l'éthylène glycol par ceux dérivés du propylène glycol, qui s'explique par la toxicité réduite de ces derniers (cf. chapitre 4). Les propriétés physico-chimiques de quelques éthers de glycol sont présentées au tableau 9 en annexe (cf. page 38).

Tableau 2.3 – Principaux éthers de glycol utilisés dans l'industrie

<i>Abréviation courante</i>	<i>Nom chimique</i>	<i>Type d'éther et radical employé (cf. figure 2.1)</i>
EGME*	éther monométhyle de l'éthylène glycol	éther, n = 1, méthyle
EGEE*	éther monoéthyle de l'éthylène glycol	éther, n = 1, éthyle
EGEE (A)	acétate de l'éther monoéthyle de l'éthylène glycol	éther ester, n = 1, éthyle
EGBE*	éther monobutyle de l'éthylène glycol	éther, n = 1, n-butyle
EGBE (A)*	acétate de l'éther monobutyle de l'éthylène glycol	éther ester, n = 1, n-butyle
DEGME	éther monométhyle du diéthylène glycol	éther, n = 2, méthyle
DEGBE	éther monobutyle du diéthylène glycol	éther, n = 2, n-butyle
DEGBE (A)	acétate de l'éther monobutyle du diéthylène glycol	éther ester, n = 2, n-butyle
DEGEE	éther monoéthyle du diéthylène glycol	éther, n = 2, éthyle
EGPhE*	éther monophényle de l'éthylène glycol	éther, n = 1, phényle
DEGDME	éther diméthyle du diéthylène glycol	glyme, n = 2, méthyle
DPGME	éther monométhyle du dipropylène glycol	éther, n = 2, méthyle
TPGME	éther monométhyle du tripropylène glycol	éther, n = 3, méthyle
2PG1ME*	éther monométhyle du propylène glycol	éther, n = 1, méthyle isomère alpha (fonction alcool secondaire)
2PG1ME (A)*	acétate de l'éther monométhyle du propylène glycol	éther ester, n = 1, méthyle isomère alpha (fonction ester sur la fonction alcool secondaire)
2PG1EE (A)	acétate de l'éther monoéthyle du propylène glycol	éther ester, n = 1, éthyle, isomère alpha (fonction ester sur la fonction alcool secondaire)
2PG1BE	éther monobutyle du propylène glycol	éther, n = 1, n-butyle isomère alpha (fonction alcool secondaire)

* composés produits en quantité supérieure à 5 000 tonnes par an aux États-Unis

● Autres solvants

Plusieurs autres solvants ont un usage industriel plus ou moins important. C'est le cas notamment des hydrocarbures azotés tels que les amines, les amides et les nitroparaffines. Les amines, dérivées de l'ammoniac par substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un radical alkyle ou aryle, sont surtout utilisées comme réactifs et milieu réactionnel. Les amides résultent du remplacement du groupe hydroxyle des acides carboxyliques par un groupe aminé. Le diméthylformamide (DMF) est un exemple d'amide utilisé comme solvant de polymères et de résines. Son emploi dans les procédés ouverts est toutefois limité en raison de sa toxicité. Les nitroparaffines ou nitroalcane comportent la fonction $-NO_2$. Ils sont utilisés comme milieu réactionnel, intermédiaires de réaction, dans les procédés de séparation et dans certaines peintures industrielles.

Le disulfure de carbone est un excellent solvant mais sa toxicité et son inflammabilité limitent son utilisation industrielle. On l'utilise encore dans la fabrication de la viscosite et dans les laboratoires.

Une variété d'autres solvants d'introduction plus récente est traitée au chapitre 4.

● Mélanges

Les solvants organiques utilisés industriellement sont généralement des mélanges. C'est souvent le cas même pour les solvants dits « purs » qui peuvent contenir divers additifs ou impuretés. Ainsi, on incorpore des stabilisants aux solvants chlorés pour prévenir leur dégradation dans les appareils de dégraissage à la vapeur (p. ex. 0,5 % de 1,2-époxybutane dans le trichloréthylène). De plus des impuretés plus toxiques que le produit de base peuvent provenir du processus de fabrication. Ainsi le trichloréthylène peut contenir d'autres hydrocarbures aliphatiques chlorés, par exemple du tétrachlorure de carbone [19], le 1-bromopropane du 2-bromopropane et le 1-méthoxy-2-propanol être contaminé par l'isomère 2-méthoxy-1-propanol. Des normes de qualité peuvent imposer une concentration maximale à ces impuretés. Certains solvants, comme ceux dérivés de fractions pétrolières et décrits ci-dessus, peuvent comporter « naturellement » plusieurs centaines de substances. Par ailleurs les chimistes mélangent fréquemment les solvants afin d'obtenir des propriétés physico-chimiques intermédiaires ou complémentaires. Par exemple, dans certaines peintures, on utilisera un solvant oxygéné pour dissoudre la résine alors qu'une coupe pétrolière aliphatique sera ajoutée comme diluant. Le domaine des peintures industrielles est d'ailleurs celui où les mélanges de solvants sont le plus diversifié et complexe. Par ailleurs de nombreux nouveaux solvants de dégraissage, plus acceptables pour l'environnement, ont un pouvoir solvant faible qui doit être compensé par l'addition en proportion non négligeable de solvants classiques, notamment des composés chlorés (cf. chapitre 4).

Certains mélanges commerciaux destinés au dégraissage à la vapeur sont formulés directement comme azéotropes, ce qui signifie que la composition des vapeurs au point d'ébullition est la même que celle du liquide. Ces mélanges ne s'appauvriront donc pas en un des composants à l'usage. Il faut cependant se méfier des mélanges non azéotropiques, dont la formulation, et donc le danger, peut changer en cours d'utilisation. Par exemple un solvant halogéné pourra être ajouté à un solvant inflammable pour masquer le point d'éclair; son évaporation rendra cependant ce mélange dangereux.

L'une des conséquences de l'ubiquité des mélanges de solvants pour l'hygiéniste ou le médecin du travail est la nécessité d'obtenir la composition des préparations commerciales, principalement en consultant la fiche de données de sécurité (FDS) ou fiche signalétique (cf. chapitre 9). Cependant les FDS sont souvent

incomplètes et les propriétés toxicologiques mal documentées [20]. Au Canada, par exemple, comme dans la plupart des pays industrialisés, les fabricants de substances chimiques doivent fournir une fiche signalétique qui indique notamment le point d'éclair du produit. L'exercice est facile s'il s'agit d'un produit pur car le rédacteur de la fiche peut trouver le point d'éclair dans un livre de référence mais l'exercice s'avère plus compliqué et surtout onéreux si le produit est un mélange. Il est ainsi de pratique courante pour certains fournisseurs de mélanges, tels que les peintures et les solvants, de ne pas mesurer le point d'éclair du mélange mais d'indiquer un point d'éclair approximatif. Cette pratique illégale est dangereuse car il est extrêmement difficile de prédire le point d'éclair d'un mélange de solvants. En complément il est important de réaliser que l'utilisateur est le dernier dans la cascade : fabricants, fournisseurs-distributeurs, formulateurs, utilisateurs, avec un niveau souvent décroissant dans la qualité de l'information et du support fournis pour les aspects santé et sécurité du travail. Il ne faut pas hésiter à contacter la personne qui a préparé la FDS et dont le nom y apparaît obligatoirement, pour remonter à la source des renseignements ainsi que pour obtenir les fiches techniques qui sont souvent plus instructives sur la composition des mélanges, notamment en ce qui concerne les ingrédients dont la divulgation n'est pas requise (cf. aussi chapitre 9).

Des logiciels sont à la disposition des chimistes industriels pour la formulation de mélanges de solvants. Ces outils prennent en compte les propriétés physico-chimiques incluant les paramètres de solubilité afin de proposer à l'utilisateur des mélanges correspondant à ses besoins. Ces logiciels sont fournis gratuitement par les grandes sociétés chimiques à leurs clients (p. ex. *BP Solve* [21] et *Shell BlendPro* [22]). Ils ne tiennent cependant pas compte de la toxicité des ingrédients. D'autres logiciels plus récents le font. C'est le cas de *SUBTEC* [23] et de *PARIS II*¹. Le chapitre 3 présente ces divers outils de façon plus complète.

Bibliographie

1. Cohn K.H. — Definition and Practical Limitation of the Concept of Organic Solvents. In : *Chronic Effects of Organic Solvents on the Central Nervous System and Diagnostic Criteria*, World Health Organization. Regional Office for Europe, Copenhagen, 1985, 43-55.
2. Camford. — *Study on the Identification of Solvent Users and their VOC Emissions on Canada*. Camford Information Services Inc., Don Mills, 1991.
3. Mousel M.L., Picot A. — Les solvants : des toxiques banalisés. In : *Les Risques du travail. Pour ne pas perdre sa vie à la gagner*. Éditions La Découverte, Paris, 1985, 336-348.
4. Camford. — *CPI Product Profiles : Methanol (methyl alcohol)*. Camford Information Services Inc., Scarborough, 1997.
5. PRA. — *Advice Centre : Solvents*. Paint Research Association, Teddington, Middlesex, UK, 2000 (<http://www.pra.org.uk/advice/solvents.htm>, page Web visitée en novembre 2000).
6. Baker J. — Special Report Solvents : Holding the chemical industry together. *European Chemical News*, 1998, 69, 1830, 20.
7. Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K. — *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*. A. Weissberger, editor. John Wiley & Sons, New York, 1986.
8. Archer W.L. — *Industrial Solvents Handbook*. Marcel Dekker, New York, 1996.
9. Huntsman. — *JEFFSOL™ Carbonates Comparative Solvents Data*. Huntsman Corporation, Houston, 1995.
10. Lide D.R., editor. — *Properties of Organic Solvents Version 2.0*. CRC Press, Inc. (banque de données sur disque optique compact), Boca Raton, 1996.
11. Flick E.W. — *Industrial Solvents Handbook*. Noyes Data Corporation, Westwood, 1998.

1. *Program for Assisting the Replacement of Industrial Solvents*, logiciel développé par le *United States Environmental Protection Agency* et commercialisé par la société *Technical Database Services* (New York, NY) <http://www.tds-tds.com/parfact.htm>

12. IARC. — Some Petroleum Solvents. In : *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, volume 47, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1989, 43-77.
13. ASTM. — *Standard Test Methods for Evaporation Rates of Volatile Liquids by Shell Thin-Film Evaporometer (D3539-87)*. American Society For Testing and Materials, West Conshohocken, 1996.
14. Office de la langue française. — *Le Grand Dictionnaire terminologique*. Version 3.70 pour Windows. CEDROM-SNi, Outremont, 1997.
15. ASTM. — *Standard Test Method for Kauri-Butanol Value of Hydrocarbon Solvents (D1133-97)*. American Society For Testing and Materials, West Conshohocken, 1997.
16. 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, fifth edition, 2001, 271-396.
17. Boatman R.J., Knaak J.B. — Ethers of Ethylene Glycol and Derivatives. In : E. Bingham, B. Cohrssen, C.H. Powell, editors, *Patty's Toxicology*, volume 7. John Wiley & Sons, New York, 2001, fifth edition, 73-270.
18. Institut national de la santé et de la recherche médicale. — *Éthers de glycol : quels risques pour la santé?* Inserm, Paris, 1999.
19. Maître A., Pironneau S., Taddéi P. — Hydrocarbures aliphatiques chlorés. *Encyclopédie Médico-Chirurgicale, Toxicologie-Pathologie professionnelle (16-046-E-10)*. Elsevier, Paris, 1998, 1-8.
20. Welsh M.S., Lamesse M., Karpinski E. — The Verification of Hazardous Ingredients Disclosures in Selected Material Safety Data Sheets. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 2000, 15, 5, 409-420.
21. BP Chemicals. — *BP Solve Version 3 for Windows*. BP Chemicals Limited, London, 1996.
22. Shell. — *Shell BlendPro™ Computer Blend Program*. Shell Chemical Company, Houston, 1996.
23. Olsen E., Olsen I., Wallstrøm E., Rasmussen D. — The SUBTEC Software Package : A Tool for Risk Assessment and Risk Reduction by Substitution. *Occupational Hygiene*, 1998, 4, 3-6, 333-353.

Annexe

Annexe

Propriétés physico-chimiques
de soixante-deux solvants communs

Tableau 1 – Hydrocarbures aliphatiques et alicycliques simples

Nom	n-Hexane	n-Heptane	n-Octane	n-Nonane	Cyclohexane	Méthylcyclohexane	Décaline
Formule chimique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	C_6H_{12}	C_7H_{14}	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ (cis + trans)
N° CAS ¹	110-54-3	142-82-5	111-65-9	111-84-2	110-82-7	108-87-2	91-17-8
Masse molaire ²	86,177	100,203	114,230	128,257	84,161	98,188	138,252
Densité ³	0,65484 ₂₅	0,68372 ₂₀	0,69862 ₂₅	0,71372 ₂₅	0,77389 ₂₅	0,76506 ₂₅	0,8789 ₂₅
Point d'ébullition ⁴	68,736	98,424	125,673	150,818	80,730	100,934	191,7
Tension de vapeur ⁵	20,17 ₂₅	6,09 ₂₅	1,87 ₂₅	0,57 ₂₅	13,04 ₂₅	6,1 ₂₅	1,0 _{25,33}
Chaleur de vaporisation ⁶	31,552 ₂₅	36,55 ₂₅	41,49 ₂₅	46,442 ₂₅	32,89 ₂₅	35,359 ₂₅	41,09 _{25,17}
Taux d'évaporation ⁷	6,82	3,18	1,23	0,415	5,6	2,99	0,10
Viscosité ⁸	0,2942 ₂₅	0,3967 ₂₅	0,5151 ₂₅	0,6696 ₂₅	0,898 ₂₅	0,685 ₂₅	2,415 ₂₅
Tension superficielle ⁹	17,94 ₂₅	19,70 ₂₅	21,18 ₂₅	22,38 ₂₅	24,65 ₂₅	23,29 ₂₅	29,36 _{25,6}
δ_{D}^{10}	15,0	15,3	15,6	15,8	16,8	16,0	18,0
δ_{P}^{10}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
δ_{H}^{10}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	1,0	0,0
Indice Kb ¹¹	30,5	30	24,5	—	56	—	—
Constante diélectrique ¹²	1,8799 ₂₅	1,9246 ₂₀	1,948 ₂₀	1,970 ₂₀	2,02431 ₂₀	2,020 ₂₀	2,1542 ₂₅
Point d'éclair ¹³	-22	-4	13	31	-20	-4	58

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

2. Masse molaire relative, sans unité.

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

4. °C à 1 atm.

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

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

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

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

9. dyn · cm⁻¹. La température de référence est indiquée en °C en indice.

10. Paramètres de solubilité de Hansen en (J · cm⁻³)^{1/2} · δ_D = composante de dispersion, δ_P = composante polaire, δ_H = composante de liaison hydrogène.

11. Données issues de la littérature commerciale de divers fournisseurs de solvants.

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

13. En °C, d'après [10]. Diverses méthodes de détermination sont utilisées, ce qui peut introduire des différences de quelques °C.

Tableau 2 – Hydrocarbures aromatiques simples

Nom	Toluène	ortho-Xylène	méta-Xylène	para-Xylène	Ethylbenzène	Cumène	Mésitylène
Formule chimique	$C_6H_5CH_3$	$o-C_6H_4(CH_3)_2$	$m-C_6H_4(CH_3)_2$	$p-C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_5CH_2CH_3$	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	$Sym-C_6H_3(CH_3)_3$
N° CAS ¹	108-88-3	95-47-6	108-38-3	106-42-3	100-41-4	98-82-8	108-67-8
Masse moléculaire ²	92,140	106,167	106,167	106,167	106,167	120,194	120,194
Densité ³	0,86219 ₂₅	0,87594 ₂₅	0,86009 ₂₅	0,85661 ₂₅	0,86253 ₂₅	0,85743 ₂₅	0,86111 ₂₅
Point d'ébullition ⁴	110,630	144,429	139,120	138,359	136,193	152,411	164,743
Tension de vapeur ⁵	3,8036 ₂₅	0,88 ₂₅	1,1 ₂₅	1,2 ₂₅	1,3 ₂₅	0,61 ₂₅	0,33 ₂₅
Chaleur de vaporisation ⁶	37,990 ₂₅	10,381 ₂₅	42,656 ₂₅	42,376 ₂₅	42,25 ₂₅	45,141 ₂₅	47,480 ₂₅
Taux d'évaporation ⁷	2	0,54	0,51	0,72	0,84	0,43	0,22
Viscosité ⁸	0,5525 ₂₅	0,756 ₂₅	0,581 ₂₅	0,605 ₂₅	0,6373 ₂₅	0,739 ₂₅	1,154 ₂₀
Tension superficielle ⁹	27,92 ₂₅	29,49 ₂₅	28,10 ₂₅	27,76 ₂₅	28,48 ₂₅	27,68 ₂₅	28,32 ₂₅
δ_D^{10}	18,0	17,8	18,0 (total)	17,6	17,8	16,2	18,0
δ_P^{10}	1,4	1,0		1,0	0,6	7,0	0,0
δ_H^{10}	2,0	3,1		3,1	1,4	0,0	0,6
Indice Kb ¹¹	105	98 (mélange des 3 isomères)	98 (mélange des 3 isomères)	93	96	-	-
Constante diélectrique ¹²	2,3807 ₂₅	2,568 ₂₀	2,3742 ₂₀	2,2699 ₂₀	2,4042 ₂₀	2,3833 ₂₀	2,273 ₂₅
Point d'éclair ¹³	4	32	27	27	21	36	50

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

2. Masse moléculaire relative, sans unité.

3. $g \cdot cm^{-3}$. La température de référence est indiquée en °C en indice.

4. °C à 1 atm.

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

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

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

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

9. dyne cm^{-1} . La température de référence est indiquée en °C en indice.

10. Paramètres de solubilité de Hansen en $(J \cdot cm^{-3})^{1/2}$. δ_D = composante de dispersion, δ_P = composante de liaison hydrogène.

11. Données issues de la littérature commerciale de divers fournisseurs de solvants.

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

13. En °C, d'après [10]. Diverses méthodes de détermination sont utilisées, ce qui peut introduire des différences de quelques °C.

Tableau 3 – Mélanges complexes d'hydrocarbures pétroliers

Nom	Special boiling range solvents (bas point d'ébullition) ¹	VM & P Naphtaba HT ²	White spirits ou essences minérales ¹	Varsol 60 ³	Mélanges d'hydrocarbures aromatiques lourds (à haut point d'ébullition) ¹	Solvesso 100 ³
Nombre de carbonés	4-11		7-12		8-16	
Point d'ébullition ⁴	30-160	118 (initial)-140 (final)	130-220	185 (initial)-216 (final)	160-300	163 (initial)-180 (final)
Densité ⁵	0,670-0,760	0,753	0,750-0,797	0,801	0,879-0,999	0,877
Taux d'évaporation ⁶	19-0,6	1,5	0,5- < 0,01	0,025	0,21- < 0,01	0,15
Viscosité ⁷	0,3-0,75	0,68	0,74-1,65	1,22	0,8-2,6	0,83
Indice Kauri-butanol	30-36	32-38	29-33	35	85-89	90
% d'aromatiques	< 0,02-50 ⁸	< 0,5	< 1-45 ⁹	24	> 80	> 99
Point d'éclair ¹⁰	0-32	10	25-80	64	45-110	49

1. D'après [12].

2. Tiré de la littérature commerciale de Shell et de [8]. D'autres fabricants proposent des produits semblables.

3. Tiré de la littérature commerciale de ExxonMobil Europe. D'autres fabricants proposent des produits semblables.

4. °C à 1 atm.

5. g · cm⁻³. La température de référence est de 15 °C.

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

7. centipoise (cP).

8. Depuis < 0,02 % pour les hydrotraités jusqu'à 50 % dans certaines formulations avec addition d'aromatiques comme le toluène.

9. Depuis < 1 % pour les hydrotraités jusqu'à 45 % pour certains hydrodésulfurés; habituellement < 25 %.

10. En °C.

Tableau 4 – Alcools et glycols

Nom	Méthanol	Éthanol	Isopropanol	n-Butanol	Cyclohexanol	Éthylène glycol	Propylène glycol
Formule chimique	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	C ₆ H ₁₂ O	(CH ₂ OH) ₂	CH ₂ CHOHCH ₂ OH
N° CAS ¹	67-56-1	64-17-5	67-63-0	71-36-3	108-93-0	107-21-1	57-55-6
Masse molaire ²	32,042	46,069	60,096	74,122	100,160	62,068	76,095
Densité ³	0,78637 ₂₅	0,78493 ₂₅	0,78126 ₂₅	0,80575 ₂₅	0,9684 ₂₅	1,1100	1,0328 ₂₅
Point d'ébullition ⁴	64,546	78,293	82,242	117,725	161,10	197,54	187,6
Tension de vapeur ⁵	16,937 ₂₅	7,870 ₂₅	5,775 ₂₅	0,910 ₂₅	0,11 ₃₀	0,0117 ₂₅	0,0177 ₂₅
Chaleur de vaporisation ⁶	37,43 ₂₅	42,309 ₂₅	45,52 ₂₅	52,34 ₂₅	62,01 ₂₅	67,8 ₂₅	64,4 ₂₅
Taux d'évaporation ⁷	2,10	1,70	1,70	0,44	0,05	0,01	0,01
Viscosité ⁸	0,5513 ₂₅	1,0826 ₂₅	2,0436 ₂₅	2,5710 ₂₅	54,54 ₂₅	17,13 ₂₅	43,22 ₂₅
Tension superficielle ⁹	22,30 ₂₅	22,18 ₂₅	21,00 ₂₅	23,35 ₂₅	33,91 ₂₅	47,99 ₂₅	36,51 ₂₅
δ _D ¹⁰	15,1	15,8	15,8	16,0	17,4	17,0	16,8
δ _P ¹⁰	12,3	8,8	6,1	5,7	4,1	11,0	9,4
δ _H ¹⁰	22,3	19,4	16,4	15,8	13,5	26,0	23,3
Constante diélectrique ¹¹	32,66 ₂₅	24,25 ₂₅	19,92 ₂₅	17,51 ₂₅	15,0 ₂₅	37,7 ₂₅	32,0 ₂₅
Point d'éclair ¹²	11	13	12	37	68	111	99

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

2. Masse molaire relative, sans unité.

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

4. °C à 1 atm.

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

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

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

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

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

10. Paramètres de solubilité de Hansen en (l · cm⁻³)^{1/2}. δ_D = composante de dispersion, δ_P = composante polaire, δ_H = composante de liaison hydrogène.

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

12. En °C, d'après [10]. Diverses méthodes de détermination sont utilisées, ce qui peut introduire des différences de quelques °C.

Tableau 5 – Hydrocarbures halogénés

Nom	Dichlorométhane	Chloroforme	Trichloréthylène	1,1,1-Trichloréthane	Tétrachlore de carbone	Percbloréthylène	1,1,2-Trichlorotrifluoroéthane
Formule chimique	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	Cl ₂ C = CHCl	CH ₃ CCl ₃	CCl ₄	Cl ₂ C = CCl ₂	CFC ₂ CF ₂ Cl
N° CAS ¹	75-09-2	67-66-3	79-01-6	71-55-6	56-23-5	127-18-4	76-13-1
Masse moléculaire ²	84,933	119,378	131,389	133,405	153,823	165,834	187,376
Densité ³	1,31678 ₂₅	1,47970 ₂₅	1,4642 ₂₀	1,3299 ₂₅	1,58436 ₂₅	1,61432 ₂₅	1,56354 ₂₅
Point d'ébullition ⁴	39,64	61,178	87,19	74,083	76,638	121,07	47,633
Tension de vapeur ⁵	58,10 ₂₅	25,97 ₂₅	6,307 ₂₅	16,49 ₂₅	15,36 ₂₅	2,462 ₂₅	48,48 ₂₅
Chaleur de vaporisation ⁶	28,56 ₂₅	33,35 ₂₀	34,27 ₂₅	32,390 ₂₅	32,41 ₂₅	39,61 ₂₅	28,70 ₂₅
Taux d'évaporation ⁷	14,50	10,20	6,39	6,00	7,52	2,59	21,00
Viscosité ⁸	0,42 ₂₅	0,5357 ₂₅	0,532 ₂₅	0,795 ₂₅	0,9004 ₂₅	0,84 ₂₅	0,74 ₂₅
Tension superficielle ⁹	27,32 ₂₅	26,53 ₂₅	28,8 ₂₅	25,14 ₂₅	26,12 ₂₅	31,59 ₂₅	17,82 ₂₅
δ _d ¹⁰	18,2	17,8	18,0	16,8	17,8	19,0	14,8
δ _p ¹⁰	6,4	3,1	3,1	4,3	0,0	6,5	1,6
δ _t ¹⁰	6,2	5,7	5,3	2,0	0,6	2,9	0,0
Indice Kb ¹¹	136	—	129	124	104	92	37
Constante diélectrique ¹²	8,93 ₂₅	4,806 ₂₀	3,39 ₂₀	7,24 ₂₀	2,23790 ₂₀	2,280 ₂₅	2,41 ₂₅
Point d'éclair ¹³	—	—	—	—	—	—	—

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

2. Masse moléculaire relative, sans unité.

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

4. °C à 1 atm.

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

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

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

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

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

10. Paramètres de solubilité de Hansen en (J · cm⁻³)^{1/2}. δ_d = composante de dispersion, δ_p = composante polaire, δ_t = composante de liaison hydrogène.

11. Données issues de la littérature commerciale de divers fournisseurs de solvants.

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

13. Substances n'ayant pas de point d'éclair.

Tableau 6 – Cétones

Nom	Acétone	Butanone	2-Pentanone	Cyclohexanone	4-Méthyl-2-pentanone	2-Heptanone	2,6-Diméthyl-4-heptanone
Formule chimique	C ₃ H ₆ O	C ₄ H ₈ O	C ₅ H ₁₀ O	C ₆ H ₁₀ O	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COCH ₃	C ₇ H ₁₄ O	C ₉ H ₁₈ O
N° CAS ¹	67-64-1	78-93-3	107-87-9	108-94-1	108-10-1	110-43-0	108-83-8
Masse moléculaire ²	58,08	72,107	86,133	98,144	100,160	114,187	142,241
Densité ³	0,78440 ₂₅	0,7997 ₂₅	0,8015 ₂₅	0,943 ₂₅	0,7963 ₂₅	0,81123 ₂₅	0,8022 ₂₅
Point d'ébullition ⁴	56,067	79,583	102,262	155,65	117,4	151,058	168,24
Tension de vapeur ⁵	30,806 ₂₅	12,079 ₂₅	4,720 ₂₅	0,64 ₂₅	2,51 ₂₅	0,514 ₂₅	0,22 ₂₅
Chaleur de vaporisation ⁶	31,3 ₂₅	34,51 ₂₅	38,4 ₂₅	44,89 ₂₅	41,0 ₂₅	47,24 ₂₅	50,92 ₂₅
Taux d'évaporation ⁷	6,06	4,03	2,40	0,30	1,70	0,34	0,18
Viscosité ⁸	0,3029 ₂₅	0,378 ₂₅	0,50 ₂₅	2,00 ₂₅	0,5463 ₂₅	0,74 ₂₅	0,96 ₂₅
Tension superficielle ⁹	22,68 ₂₅	23,97 ₂₅	24,90 ₂₅	34,05 ₂₅	23,26 ₂₅	26,12 ₂₅	24,10 ₂₅
δ _d ¹⁰	15,5	16,0	15,8	17,8	15,3	16,2	16,0
δ _p ¹⁰	10,4	9,0	9,0	6,3	6,1	5,7	3,7
δ _v ¹⁰	7,0	5,1	7,6	5,1	4,1	4,1	4,1
Constante diélectrique ¹¹	20,56 ₂₅	18,51 ₂₀	15,38 ₂₀	16,10 ₂₀	13,11 ₂₅	11,98 ₂₀	9,91 ₂₀
Point d'éclair ¹²	-20	-9	7	44	18	39	49

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

2. Masse moléculaire relative, sans unité.

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

4. °C à 1 atm.

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

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

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

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

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

10. Paramètres de solubilité de Hansen en (J · cm⁻³)^{1/2}. δ_d = composante de dispersion, δ_p = composante polaire, δ_v = composante de liaison hydrogène.

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

12. En °C, d'après [10]. Diverses méthodes de détermination sont utilisées, ce qui peut introduire des différences de quelques °C.

Tableau 7 – Esters

Nom	Acétate d'éthyle	Acétate de propyle	Acétate d'isopropyle	Acétate de butyle	Acétate d'isobutyle	Acétate d'amyle	Acétate de 2-éthylhexyle
Formule chimique	C ₄ H ₈ O ₂	C ₅ H ₁₀ O ₂	C ₅ H ₁₀ O ₂	C ₆ H ₁₂ O ₂	C ₆ H ₁₂ O ₂	C ₇ H ₁₄ O ₂	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
N° CAS ¹	141-78-6	109-60-4	108-21-4	123-86-4	110-19-0	628-63-7	103-09-3
Masse moléculaire ²	88,106	102,133	102,133	116,160	116,160	130,186	172,267
Densité ³	0,8945 ₂₅	0,8830 ₂₅	0,8702 ₂₅	0,8763 _{6,25}	0,8677 ₂₅	0,8719 ₂₅	0,8718 ₂₀
Point d'ébullition ⁴	77,111	101,536	88,601	126,061	116,6	149,2	198,6
Tension de vapeur ⁵	12,600 ₂₅	4,497 ₂₅	7,892 ₂₅	1,664 ₂₅	2,389 ₂₅	1,29 ₂₅	0,053 ₂₀
Chaleur de vaporisation ⁶	35,62 ₂₅	39,82 ₂₅	37,20 ₂₅	43,64 ₂₅	39,2 ₂₅	41,0 ₁₄₉	48,1 ₂₅
Taux d'évaporation ⁷	4,94	2,30	3,50	1,00	1,50	0,40	0,03
Viscosité ⁸	0,426 ₂₅	0,551 ₂₅	0,52 ₂₅	0,68 ₂₅	0,651 ₂₅	0,862 ₂₅	1,41 ₂₅
Tension superficielle ⁹	23,70 ₂₅	23,82 ₂₅	21,79 ₂₅	24,81 ₂₅	23,12 ₂₅	25,07 ₂₅	26,30 ₂₅
δ _v ¹⁰	15,8	15,4	15,0	15,8	15,1	15,7	16,2
δ _p ¹⁰	5,3	4,3	4,5	3,7	3,7	3,3	5,9
δ _n ¹⁰	7,2	7,6	8,2	6,3	6,3	6,8	12,1
Constante diélectrique ¹¹	6,053 ₂₀	6,002 ₂₀	—	5,01 ₂₀	5,29 ₂₀	4,75 ₂₀	—
Point d'éclair ¹²	-4	13	2	22	18	16	71

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

2. Masse moléculaire relative, sans unité.

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

4. °C à 1 atm.

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

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

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

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

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

10. Paramètres de solubilité de Hansen en (J . cm⁻³)^{1/2}. δ_v = composante de dispersion, δ_p = composante polaire, δ_n = composante de liaison hydrogène.

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

12. En °C, d'après [10]. Diverses méthodes de détermination sont utilisées, ce qui peut introduire des différences de quelques °C.

Tableau 8 – Éthers

Nom	Tétrahydrofurane	Éther éthylique	Méthyl t-butylether	1,4-Dioxane	1,2-Diméthoxyéthane	Anisole	2,5,8-Trioxanonane
Formule chimique	C_4H_8O	$(C_2H_5)_2O$	$C_5H_{12}O$	$C_4H_8O_2$	$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$	$C_6H_5OCH_3$	$(CH_3OCH_2CH_2)_3O$
N° CAS ¹	109-99-9	60-29-7	1634-04-4	123-91-1	110-71-4	100-66-3	111-96-6
Masse moléculaire ²	72,107	74,122	88,149	88,106	90,122	108,140	134,175
Densité ³	0,8892 ₂₀	0,7078 ₂₅	0,7405 ₂₀	1,0279 ₂₅	0,86370 ₂₅	0,9893 ₂₅	0,9384 ₂₅
Point d'ébullition ⁴	65,965	34,431	55,2	101,320	84,50	153,60	159,76 (décomposition)
Tension de vapeur ⁵	21,60 ₂₅	71,622 ₂₅	33,2 ₂₀	4,9 ₂₅	6,40 ₂₀	0,472 ₂₅	0,45 ₂₅
Chaleur de vaporisation ⁶	32,0 ₂₅	27,2 ₂₅	27,94 ₂₅	35,585 ₁₀₁	36,39 ₂₅	46,84 ₂₅	43,145 _{159,76}
Taux d'évaporation ⁷	6,30 ₂₅	11,80 ₂₅	8,14 ₂₅	2,17 ₂₅	4,02 ₂₅	0,322 ₂₅	0,15 ₂₅
Viscosité ⁸	0,460 ₂₅	0,22 ₂₅	0,34 ₂₅	1,19 ₂₅	1,1 ₂₀	1,01 ₂₅	0,989 ₂₅
Tension superficielle ⁹	26,4 ₂₅	16,50 ₂₅	19,07 ₂₅	32,80 ₂₅	22,9 ₂₀	34,47 ₂₅	29,5 ₂₅
δ^d ¹⁰	16,8	14,5	13,7	19,0	15,2	17,8	15,8
δ^p	5,7	2,9	3,5	1,8	2,7	4,1	6,2
δ^h	8,0	5,1	5,1	7,4	7,6	6,7	9,2
Constante diélectrique ¹¹	7,58 ₂₅	4,197 ₂₅	—	2,209 ₂₅	7,20 ₂₅	4,33 ₂₅	—
Point d'éclair ¹²	-14	-45	-30	12	-2	52	67

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

2. Masse moléculaire relative, sans unité.

3. $g \cdot cm^{-3}$. La température de référence est indiquée en °C en indice.

4. °C à 1 atm.

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

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

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

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

9. dyne $\cdot cm^{-1}$. La température de référence est indiquée en °C en indice.

10. Paramètres de solubilité de Hansen en $(J \cdot cm^{-3})^{1/2}$. δ_d = composante de dispersion, δ_p = composante polaire, δ_h = composante de liaison hydrogène.

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

12. En °C d'après [10] et deux fabricants pour le MTBE. Diverses méthodes de détermination sont utilisées, ce qui peut introduire des différences de quelques °C.

Tableau 9 – Éthers de glycol

Nom	2-Méthoxyéthanol	1-Méthoxy-2-propanol	2-Butoxyéthanol	2-(2-méthoxyéthoxy)-éthanol	Acétate de 1-méthoxy-2-propyle	(2-Méthoxy-méthyléthoxy)-propanol	Éther monométhylglycol du tripropylène glycol
Formule chimique	C ₃ H ₈ O ₂	C ₄ H ₁₀ O ₂	C ₆ H ₁₄ O ₂	C ₅ H ₁₂ O ₃	C ₆ H ₁₂ O ₃	C ₇ H ₁₆ O ₃	C ₁₀ H ₂₂ O ₃
N° CAS ¹	109-86-4	107-98-2	111-76-2	111-77-3	108-65-6	34590-94-8	25498-49-1
Masse molaire ²	76,095	90,1218	118,175	120,148	132,16	148,2016	206,2814
Densité ³	0,96024 ₂₅	0,971 ₂₅	0,89625 ₂₅	1,0167 ₂₅	0,962 ₂₅	0,949 ₂₅	0,965 ₂₅
Point d'ébullition ⁴	124,6	118,5	170,2	194,1	145,8	184	242,4
Tension de vapeur ⁵	1,3 ₂₅	1,6 ₂₅	0,114 ₂₅	0,024 ₂₅	0,5 ₂₀	0,073 ₂₅	0,003 ₂₅
Chaleur de vaporisation ⁶	45,17 ₂₅	—	56,59 ₂₅	46,57 ₂₅	—	—	—
Taux d'évaporation ⁷	0,53 ₂₅	0,814 ₂₅	0,072 ₂₅	0,018 ₂₅	0,368 ₂₅	0,02 ₂₅	< 0,01 ₂₅
Viscosité ⁸	1,60 ₂₅	1,68 ₂₅	3,15 ₂₅	3,48 ₂₅	1,09 ₂₅	3,44 ₂₅	5,8 ₂₅
Tension superficielle ⁹	30,84 ₂₅	27,50 ₂₅	27,4 ₂₅	28,49 ₂₅	27,70 ₂₅	28,25 ₂₅	30 ₂₅
δ_d^{10}	16,2	15,6	16,0	16,2	16,1	15,1	14,9
δ_p^{10}	9,2	7,2	6,2	7,8	6,1	6,8	6,8
δ_h^{10}	16,4	16,6	11,4	12,7	6,6	12,6	10,4
Constante diélectrique ¹¹	16,93 ₂₅	—	9,30 ₂₅	—	—	—	—
Point d'éclair ¹²	39	32	69	96	42	86	121

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

2. Masse molaire relative, sans unité.

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

4. °C à 1 atm.

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

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

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

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

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

10. Paramètres de solubilité de Hansen en (J . cm⁻³)^{1/2}. δ_d = composante de dispersion, δ_p = composante de liaison hydrogène.

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

12. En °C, d'après [10] et NFPA : *Fire Protection Guide to Hazardous Materials*. National Fire Protection Association, Quincy, 1997. Diverses méthodes de détermination sont utilisées, ce qui peut introduire des différences de quelques °C.

3

Substitution : démarches et outils

par M. Gérin, D. Bégin

Nous avons défini, au chapitre 1, la substitution comme une méthode de prévention consistant à éliminer l'utilisation d'une substance dangereuse en la remplaçant par une autre moins dangereuse ou par un procédé différent. Cette approche permet à la fois une prévention des accidents et des maladies professionnelles et une protection de l'environnement et du public. Par ailleurs, pour éviter les transferts de risque entre travail et autres environnements, qui ont été largement étudiés dans le cas des solvants, toutes les dimensions doivent être intégrées.

Penser que la substitution ne serait, dans la plupart des cas, qu'un simple problème de remplacement au « pied levé » est illusoire. Il existe, il est vrai, de nombreuses solutions; le chapitre 4 présente, pour les solvants, les grands axes de substitution par remplacement de substance ou de procédé. Néanmoins, notre expérience, et celle des spécialistes du domaine, montre l'intérêt et même la nécessité d'aborder avec méthode les projets de remplacement de solvants en entreprise. Les enjeux de la substitution dépassent largement ceux de la santé, de la sécurité du travail et de l'environnement, et incluent des dimensions techniques, humaines, organisationnelles et financières (figure 3.1). L'implantation de méthodes de remplacement doit être adaptée au contexte de chaque entreprise. Beaucoup de solutions qui paraissent directement transposables ne sont décrites que de manière incomplète ou générale (solutions génériques). Elles ont parfois besoin d'être modifiées en raison de l'évolution des contextes réglementaires et techniques ou des connaissances scientifiques, notamment dans les domaines de la santé et de l'environnement.

Lorsque l'on souhaite éliminer l'utilisation d'une substance dangereuse, on doit entreprendre une analyse de substitution en tenant compte de l'ensemble des facteurs énumérés à la figure 3.1.

Ce chapitre fait le point sur ces dimensions et propose une démarche systématique d'implantation de la substitution s'appuyant sur les outils et les sources d'information disponibles. Cette démarche est décrite ici dans le cas des solvants, mais les grandes lignes sont applicables de façon plus générale à toute substitution de substance dangereuse.

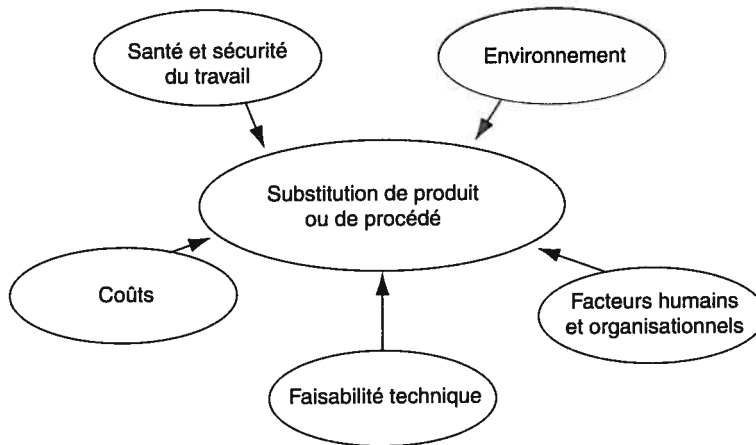


Figure 3.1 - Les dimensions de la substitution.

■ Facteurs de substitution

● Santé et sécurité du travail

Historiquement, les dangers qui concernent la santé et la sécurité des travailleurs ont été à l'origine de plusieurs substitutions. Ces substitutions vont encore se développer avec l'essor des connaissances dans le domaine de la toxicologie et l'évolution de la réglementation en matière de substances dangereuses en milieu de travail. Lorsque la substitution a lieu pour d'autres raisons, notamment environnementales, les conséquences sur la santé et la sécurité des travailleurs doivent être prises en compte et bien évaluées.

La situation pourrait paraître *a priori* plus simple dans le cas d'un changement de procédé. Il faut cependant estimer les implications du nouveau procédé utilisé et l'éventualité de l'introduction de nouveaux dangers (p. ex. contraintes ergonomiques, bruit, vibrations, autre catégorie d'agresseurs chimiques). Quand on élimine une substance dangereuse en la substituant par une autre, on doit pouvoir comparer directement les profils de danger des deux substances à l'aide d'informations adéquates.

Les *dangers physiques* des solvants (incendie, explosion) sont décrits grâce à un petit nombre de paramètres (point d'éclair, limites d'inflammabilité, température d'auto-ignition et propriétés de réactivité) applicables aussi bien à la sécurité des travailleurs qu'à celle du public. La densité du liquide et de sa vapeur, la miscibilité du solvant dans l'eau (cf. chapitre 8) sont d'autres données utiles. Les paramètres de base sont énumérés dans les fiches de données de sécurité. Ces caractéristiques sont associées à des contraintes particulières, notamment réglementaires, qui portent sur la manipulation (modes d'application, contenants, transvasements, déversements), la ventilation, les divers équipements (détecteurs, événements, appareillage antidéflagrant, matériel d'extinction), le stockage, le transport et les assurances, et peuvent avoir un retentissement financier important.

La situation est relativement complexe en ce qui concerne les *propriétés toxiques*. Les propriétés toxiques des solvants, comme celles de toute substance, sont décrites de façon plus ou moins détaillée. Il existe un classement rapide par grand type de danger pour l'étiquetage des contenants. En revanche, on peut, par la recherche bibliographique, trouver une description complète des voies d'absorption,

du métabolisme, des effets aigus, subchroniques et chroniques sur les divers organes et les systèmes biologiques chez l'animal et l'homme. Dans le cas de la substitution, il est essentiel de pouvoir accéder à des informations synthétiques pour réaliser une évaluation comparative aisée. Les paramètres le plus souvent recueillis portent sur l'absorption, les toxicités aiguë et chronique (si possible par voie d'inhalation), les effets cutanés, oculaires, génotoxiques, la classification de cancérogénicité, la toxicité sur la reproduction et le développement, les effets allergiques et la neurotoxicité. Une classification à partir de l'utilisation d'indices de danger est présentée p. 49.

● Facteurs environnementaux

Ces facteurs regroupent l'impact sur l'environnement global (couche d'ozone, réchauffement) et l'environnement local (qualité de l'air et des eaux principalement) dans leurs dimensions de protection du milieu et de la santé publique. Comme pour les aspects de toxicologie industrielle, des informations sur les propriétés environnementales et écotoxicologiques des substances doivent être synthétisées afin de comparer plus facilement les diverses solutions de remplacement. Il s'agit de paramètres tels que la tension de vapeur, la solubilité dans l'eau, les coefficients de partage carbone organique-eau et octanol-eau, la demi-vie atmosphérique, les demandes biologique et chimique en oxygène qui régissent le devenir environnemental des solvants. Les effets environnementaux sont notamment décrits par les résultats de tests de létalité sur diverses espèces de poissons, d'insectes et de crustacés ainsi que par les paramètres PFO, PDO et PRG. Les données de toxicologie décrites plus haut et applicables à l'homme sont également pertinentes en ce qui concerne la santé environnementale, dans la mesure où il existe un risque d'exposition humaine, par exemple par l'eau potable ou les émissions dans l'air ambiant. Les aspects réglementaires ont un rôle capital en tant que filtre dans la décision d'utiliser un solvant ou de comparer un solvant et des substituts potentiels. Comme le souligne Certin [1], l'approche environnementale est plus directive que l'approche de la santé au travail, particulièrement en France, ce qui se traduit par des interdictions et des préconisations pour limiter les rejets et traiter les déchets. Ces éléments réglementaires régissent entre autre les conventions internationales liées aux effets globaux, l'assainissement de l'air, le transport des matières dangereuses, la gestion des déchets et des matières résiduelles, le rejet des eaux usées.

La comparaison des paramètres environnementaux est essentielle, par-delà la dimension réglementaire, en raison de l'impact économique engendré par les changements, par exemple des modes de traitement des effluents et de la gestion des déchets.

Des outils intégrant la dimension environnementale comme *SUBTEC*, *SAGE*, *Coatings Guide*, *PARIS II* et *IRCHS* sont présentés p. 47.

● Faisabilité technique

Les paramètres techniques caractéristiques varient beaucoup selon l'utilisation des solvants. Le chapitre 2 définit les principales propriétés physico-chimiques pertinentes; leurs valeurs pour 76 solvants sont présentées aux chapitres 2 et 4. Ces paramètres permettent de les classer et de choisir des solvants de remplacement. Certaines applications pourraient, par exemple, favoriser le pouvoir de solubilisation aux dépens de la vitesse d'évaporation. Le point d'ébullition et la chaleur de vaporisation permettent également d'évaluer les dépenses énergétiques associées à l'utilisation des solvants. Depuis les années 1960, l'industrie utilise les paramètres de solubilité (ou de miscibilité) de Hansen pour la formulation des peintures, des encres et des adhésifs; des logiciels ont été développés par les fabricants de solvants pour aider leurs clients à élaborer des mélanges techniquement performants. Divers logiciels et outils

tenant compte de la dimension technique, notamment *SUBTEC*, *SAGE*, *Coatings Guide* et *PARIS II*, sont présentés p. 47.

● Coûts

La réussite du processus de substitution dépend de la capacité de la solution de remplacement à répondre, pour un coût raisonnable, aux besoins techniques que la solution initiale satisfaisait. Le calcul des coûts, simple à première vue en cas de remplacement sans changement dans l'équipement, doit cependant intégrer l'impact des modifications effectuées (p. ex. ventilation, protection individuelle, recyclage, récupération et contrôle des émissions, décharge), sans omettre les impacts plus complexes quand les méthodes ou les procédés ont été modifiés. Les bénéfices à court et à long terme de la substitution et des programmes de prévention de la pollution pour l'entreprise sont repris ci-dessous [2-5]. Même si les bénéfices sont réels, le processus peut être long et coûteux; il est en effet nécessaire de faire appel à une expertise extérieure, même si cela n'aboutit pas [5]. Les frais de recherche et de développement peuvent être importants, surtout pour les plus petites entreprises [4]. Kennedy présente une évaluation des coûts totaux liés à la substitution des solvants, avec des exemples d'application en milieu industriel [6]. Le logiciel *P2/Finance* est présenté p. 51.

● Facteurs humains et organisationnels

Toute intervention en milieu de travail comporte nécessairement une dimension sociale. Le processus de substitution va se heurter à des formes d'inertie et de résistance au changement souvent bien ancrées dans les entreprises. Certains auteurs suggèrent même que les aspects psychologiques et politiques constituent un plus grand obstacle à la substitution que les aspects techniques [3, 7, 8].

Divers aspects sociaux et organisationnels ont été décrits par Goldchmidt [9, 10]. Le point de départ du processus est souvent relié à des plaintes ou une certaine anxiété des travailleurs, lesquels doivent être impliqués dans la suite de la démarche. Le travailleur est celui qui connaît souvent le mieux les particularités des procédés et des méthodes; il peut ainsi suggérer des idées de substitution. C'est lui qui à son tour devra subir et faire fonctionner les changements opérés; ils seront mieux acceptés si le travailleur a participé à cette démarche [9, 11]. Celle-ci, pour réussir, doit impliquer plusieurs catégories de personnels et de spécialistes : personnel d'entretien, services techniques, ingénieurs et chimistes, spécialistes en santé-sécurité et environnement, contremaîtres, fournisseurs, clients et utilisateurs. Les spécialistes en santé-sécurité peuvent jouer dans cette équipe le rôle de directeur de projet [9, 12] ou tout au moins celui de rassembleur et de moteur, comme Brun et Loiseau l'ont montré pour le métier de préventionniste [13]. Olsen insiste sur le rôle clé joué par les techniciens qui sont souvent très impliqués dans la recherche et l'essai de substituts éventuels [7].

L'opération de substitution doit recevoir l'appui explicite, sinon l'impulsion initiale, des plus hautes instances décisionnelles dans l'entreprise, dans la mesure où des coûts initiaux peuvent devoir être engagés, où des changements importants dans l'organisation du travail peuvent en découler et où la compétitivité de l'entreprise peut être modifiée. Forbes présente des exemples de programmes de prévention planifiés de la pollution (dont la substitution) au Canada dans divers secteurs industriels [2]. Les bénéfices que les entreprises peuvent en retirer sont multiples et modifier de manière positive leur compétitivité [2, 5] : amélioration de la qualité des produits, bénéfices environnementaux (environnement général et milieu de travail), bénéfices financiers directs (coûts de prévention, coûts énergétiques, coûts des matières premières, coûts d'assurance diminués), meilleures relations de travail, meilleure productivité, meilleure image publique, meilleures relations avec la communauté, avantages au niveau du marketing.

■ Analyse de substitution

● Revue de la littérature

Plusieurs auteurs se sont attachés depuis une douzaine d'années à la formulation de démarches de substitution [1, 14-23]. Les Danois, appuyés par diverses législations, ont, au départ, mis l'accent sur les problèmes de santé du travail [9, 14, 24]. La procédure en sept étapes proposée par Filskov et Goldschmidt [11] et reprise par le HSE [16] est à l'origine de la démarche proposée ci-dessous. Sørensen et Styr Petersen décrivent une méthode générique pour la recherche de solutions de substitution adaptées aux procédés complexes [24]. Certin, en France, met l'accent sur la contribution des fournisseurs à qui les entreprises soumettent des cahiers des charges intégrant les dimensions incendie, toxicologie et environnement [1].

Les Américains se sont penchés en priorité sur les aspects environnementaux dans une perspective de prévention de la pollution. La procédure en huit étapes de Callahan et Green [17] se rapproche conceptuellement de celle de Goldschmidt [9] et sert également de base à notre démarche. Joback a développé une procédure en quatre étapes faisant largement appel aux paramètres physico-chimiques des solvants et surtout applicable aux industries chimiques et pharmaceutiques [22]. Shapiro propose lui aussi un cadre de décision pour la substitution en quatre étapes, mettant l'accent sur les aspects techniques et économiques avant de prendre en considération les dimensions de santé-sécurité et de l'environnement [20]. La méthode de l'évaluation du coût total (*total cost assessment*) doit permettre de tenir compte de l'ensemble des coûts, des revenus et des économies incluant la conformité réglementaire, la surveillance environnementale, la formation, la responsabilité et l'image de l'entreprise. Gray et Hartwell ont développé un arbre de substitution pour faciliter le processus complexe de décision et tenant compte à la fois des dimensions de l'exposition et du danger [21]. L'exposition peut avoir lieu lors de l'utilisation des produits et de la gestion des déchets et toucher dans chaque cas l'environnement, avec des effets globaux ou locaux, les travailleurs, la communauté et les consommateurs avec des effets sur la sécurité et la santé. L'approche la plus systématique et la plus détaillée provient de l'USEPA¹ qui propose les méthodes et les ressources nécessaires à la conduite d'une évaluation des substituts, dans le cadre de projets à portée sectorielle visant l'implantation de technologies plus propres [23]. Les dix étapes d'un projet vont de l'établissement de partenariats avec les diverses parties prenantes jusqu'à la diffusion des résultats aux mêmes interlocuteurs, en passant par l'évaluation elle-même, appuyée sur vingt-deux modules d'information couvrant les six domaines suivants : le procédé, l'amélioration environnementale, le choix entre solutions de remplacement, le risque, la compétitivité et la conservation. Fortement axée sur la participation et l'information, cette approche ne va cependant pas jusqu'à recommander formellement une solution particulière.

● Démarche proposée

Bégin et Gérin [25] ont proposé une approche en neuf étapes dérivée d'une synthèse des méthodes de Goldschmidt et Filskov [9, 14] d'une part et de Callahan et Green [17] d'autre part, et de l'étude approfondie de sept cas de substitution dans des entreprises québécoises. Cette démarche est rédigée du point de vue d'un intervenant extérieur à l'entreprise, qu'il appartienne au secteur privé ou public, et appelé à résoudre un cas de substitution de solvant. Toutefois les grandes lignes sont

1. <http://www.epa.gov/dfe/pubs/tools/ctsa/index.html>

également applicables dans le cas d'une prise en charge complète du projet de substitution par l'entreprise elle-même.

Première étape : identification du problème

L'objectif de cette étape est de faire le point sur le problème à résoudre. Cette étape comprend essentiellement l'établissement des premiers contacts avec l'entreprise et la discussion du problème à l'origine de l'idée de substitution d'un solvant. L'entreprise explicite les raisons motivant son désir d'éliminer le solvant incriminé : santé, sécurité, environnement, réglementation, coûts ou autres. Une visite de reconnaissance des locaux de travail est effectuée afin de rencontrer les personnes concernées : ingénieurs, contremaîtres et travailleurs effectuant la tâche impliquant le(s) solvant(s) incriminé(s).

Valable lors d'une expertise externe, cette étape initiale reste relativement théorique dans le cas d'une démarche interne à l'entreprise, les paramètres étant nécessairement déjà connus.

Deuxième étape : formation du comité de substitution

L'objectif de cette étape est d'assurer une base administrative solide au projet de substitution. Il s'agit de constituer un comité de substitution et de signer un accord avec l'entreprise et le ou les organismes externes. Le comité de substitution est composé au minimum d'un responsable, technique dans l'idéal, de la compagnie et d'un spécialiste en hygiène industrielle de l'organisme externe. Au Québec, l'inspecteur de la CSST devrait être invité à participer au comité. De plus, l'équipe pourra s'adjoindre diverses personnes pouvant s'y impliquer de façon ponctuelle comme un contremaître, un délégué du personnel, un représentant du service de l'assurance-qualité, une personne du service des achats ou un spécialiste du service des finances de l'entreprise. Les objectifs et la démarche du projet de substitution sont clairement présentés dans une courte lettre d'entente ainsi que la liste des membres du comité de substitution. L'appui sans réserve de la direction de l'entreprise pour la réalisation du projet est essentiel.

Comme pour l'étape précédente, la formation et la formalisation d'un comité de substitution correspondent à la situation d'une expertise externe permettant de s'assurer de la collaboration pleine et entière de l'entreprise. En pratique, quelle que soit la situation, il est clair que la démarche doit être coordonnée à toutes les étapes par une seule et même personne, qui devra s'appuyer sur des compétences multiples à l'intérieur de l'entreprise et faire état de l'avancement de ses travaux. En France, le médecin du travail devrait nécessairement y être impliqué et pourrait même jouer le rôle de coordonnateur du projet. Certin recommande plutôt que la démarche soit menée par l'entreprise [1]. Au Québec, dans les cas de surexposition, l'implication de l'inspecteur de la CSST peut constituer une motivation importante pour l'entreprise, démontrant sa volonté de correction du problème. La rédaction d'un plan d'action détaillé est irréalisable à ce stade. Cependant, en raison de l'implication souhaitable de divers cadres, professionnels et employés sur une assez longue période, il est essentiel que l'entreprise s'engage au plus haut niveau hiérarchique possible, par exemple par une lettre d'entente. En pratique, les étapes 1 et 2 sont souvent réalisées simultanément.

Troisième étape : étude du problème et définition des critères de sélection

Cette étape comprend l'étude détaillée du procédé et des tâches impliquant le solvant à remplacer. L'annexe, p. 57, rappelle les différents points à contrôler dans la collecte d'information sur le procédé. La littérature spécialisée apporte un complément d'information assurant ainsi une compréhension optimale dans le cas des procédés complexes. Le comité de substitution effectue une analyse fonctionnelle du solvant à remplacer, c'est-à-dire se penche notamment sur les raisons de l'utilisation du solvant et sur les procédures de travail. Plusieurs visites de l'entreprise sont

nécessaires afin d'observer le procédé et les employés à des moments différents. Des entretiens avec des employés peuvent s'avérer nécessaires afin d'obtenir des renseignements non connus. Les rapports d'hygiène industrielle pertinents sont étudiés et, si nécessaire, des mesures sont effectuées pour établir les niveaux d'exposition des travailleurs au solvant à remplacer. Les données quantitatives sur l'utilisation des solvants sont obtenues des services concernés. Cette étape se poursuit par la rédaction d'un texte décrivant le procédé et les méthodes de travail, l'utilisation du solvant et l'exposition des travailleurs. Les critères de sélection d'un nouveau solvant ou d'un changement de procédé sont également définis à cette étape par le comité de substitution à la lumière des aspects techniques du procédé, des coûts, du cahier des charges des produits finis mais également des facteurs sanitaires, de sécurité et environnementaux.

Étape essentiellement technique et laborieuse, elle ne doit pas cependant se limiter à la seule description du procédé et du solvant incriminés. Il est souhaitable en effet de remonter le plus loin possible la filière des exigences techniques pour établir les besoins satisfaits par l'utilisation du solvant et leur pertinence. Par exemple, il ne suffit pas de dire qu'un solvant donné est utilisé pour nettoyer des pièces en cours de production, il faut aussi se poser la question de l'origine des salissures et de l'utilité de la propreté de la pièce dans le processus de production. La liste de contrôle s'avère utile mais ne remplace pas un certain travail de détective pour rassembler une information disparate et généralement documentée de façon peu systématique dans l'entreprise.

Quatrième étape : proposition d'options de rechange

L'objectif de cette étape est de faire un inventaire aussi large que possible des solutions envisageables. C'est la phase des idées faisant appel à un « remue-ménages » et une remise en question approfondie. La série d'options, que ce soit des produits de remplacement ou des procédés de substitution, doit être la plus large possible. Cette étape fait appel à une panoplie de sources d'information (*cf. p. 51*). De nombreuses personnes-ressources sont contactées, notamment le personnel technique de l'entreprise ou d'autres usines affiliées, les travailleurs utilisant les solvants à remplacer, les membres d'associations industrielles et les spécialistes chez les fournisseurs de solvants. Des recherches documentaires sont effectuées dans des bases de données bibliographiques générales et spécialisées. Des recherches sur l'Internet : sites web en sécurité et en santé du travail mais aussi en prévention de la pollution sont également effectuées. Des groupes de discussion sur l'Internet dans les mêmes domaines sont mis à contribution. Des logiciels spécialisés peuvent être utilisés pour trouver des pistes de solution si le problème étudié s'y prête (*cf. p. 47*). Les options sont ensuite sélectionnées en éliminant le plus grand nombre sur la base de critères de sécurité, sanitaires, environnementaux ou techniques évidents (p. ex. inflammabilité de la méthyléthylcétone, cancérogénicité du perchloréthylène, destruction de la couche d'ozone par les hydrochlorofluorocarbures, temps de gommage inadéquat d'un adhésif, aspects réglementaires, coûts exorbitants).

Il s'agit ici d'une étape importante car elle gouverne l'ouverture de la démarche et témoigne de son sérieux. Bien que les fournisseurs jouent un rôle critique de proposition [1], leur seule contribution ne peut être retenue en raison de leur possible partialité et de la richesse de plus en plus grande de l'information disponible ailleurs (*cf. p. 51*). Il est clair d'autre part que plus la démarche est sensible, plus les solutions proposées risquent d'être irréalistes. Un premier tri doit être documenté et consensuel, permettant de restreindre le nombre d'options pour les étapes ultérieures. Il implique que la multidisciplinarité de l'équipe soit respectée.

Cinquième étape : essais à petite échelle

Lorsqu'une multiplicité d'options a été retenue à l'étape précédente, il est primordial de réduire leur nombre en procédant à des tests de laboratoire. S'il existe un nombre limité d'options, les tests sont aussi nécessaires pour permettre de

s'engager dans les étapes ultérieures. Dans certains cas, les essais peuvent être effectués directement au poste de travail mais toujours à petite échelle. Un protocole de test est élaboré par le comité de substitution en collaboration avec le laboratoire de recherche et développement ou le service d'assurance qualité de l'entreprise. Les tests sont effectués en prenant toutes les précautions nécessaires pour éviter une exposition induite des travailleurs par toutes les voies d'absorption. Les options sont alors sélectionnées sur la base de leur aptitude à satisfaire les exigences techniques de l'entreprise.

Ce tri par essais, qui se doit de rester simple mais rigoureux, reflète l'importance essentielle de la dimension technique [1] et assure la crédibilité de la démarche auprès de l'entreprise. Shapiro propose que seules les solutions ayant fait leur preuve technique ailleurs soient sélectionnées mais reconnaît que les essais permettent l'analyse la plus complète des effets de nouvelles formulations sur la production [20]. Les études de cas au Québec [25] ont montré l'intérêt de cette étape avant de se lancer dans la recherche intensive des impacts potentiels d'un grand nombre d'options retenues dans l'étape précédente (de 7 à 23 selon les cas).

Sixième étape : évaluation des conséquences des options retenues

L'objectif de cette étape est de documenter les impacts potentiels des options retenues. Ces dernières sont évaluées en fonction de leurs conséquences sur les facteurs suivants : sécurité et santé du travail, environnement, coûts, méthode de travail, formation des employés. Une recherche dans les bases de données bibliographiques et les banques de données factuelles est effectuée pour chacune des solutions envisagées. Par ailleurs, les fiches de sécurité des substances et des techniques ou autres documentations sont obtenues des fournisseurs de solvants et des produits de remplacement. L'expérience collective d'hygiénistes industriels, d'ingénieurs et de chimistes étrangers est mise à contribution par l'intermédiaire des groupes de discussion sur l'Internet spécialisés en SST, en prévention de la pollution et en technologie, pour s'enquérir des problèmes potentiels rencontrés avec les « nouveaux » solvants ou les procédés (cf. p. 51). Des visites peuvent être organisées dans des entreprises où le solvant ou le procédé a déjà été mis en œuvre avec succès. Les fournisseurs de solvants peuvent servir de personnes-ressources pour établir ces contacts. Il peut aussi être nécessaire de contacter les clients de l'entreprise afin de discuter de leurs exigences quant au produit fini.

Il s'agit ici de recueillir un profil le plus complet possible de données externes sur un petit nombre d'options retenues. Les conséquences toxicologiques et environnementales découlent de la liste des ingrédients obtenue des fiches de sécurité des substances. La plupart des informations pertinentes proviennent de sources facilement accessibles telles que les documents critères de l'AIHA [26] ou de l'ACGIH [27] et de banques de données disponibles sur le web comme HSDB¹ et SOLV-DB (cf. p. 51). Des bases de données sur l'écotoxicologie comme *Aquatic Sciences and Fisheries Abstracts, Part 3 : Aquatic Pollution and Environmental Quality*² sont utiles pour identifier des éléments concernant la toxicologie environnementale de certaines substances.

Septième étape : comparaison des options et choix

L'objectif de cette étape est de comparer les diverses solutions entre elles et avec la situation originale afin de procéder au choix final. L'information est synthétisée de façon à faire ressortir les principaux avantages et inconvénients, par exemple sous la forme de tableaux. La meilleure option est sélectionnée en fonction des critères définis à la troisième étape.

1. *Hazardous Substances Data Bank* : <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

2. *Cambridge Scientific Abstracts, Bethesda* : <http://www.csa.com>

Cette étape est critique car elle gouverne le choix final mais parfois complexe, mettant en jeu plusieurs dimensions de la décision. Tous les auteurs s'accordent sur le fait qu'il n'y a pas de recette unique, les situations étant très différentes selon la taille et les moyens de l'entreprise, son type d'activité, le contexte réglementaire et l'appui des autorités publiques. Certains des outils présentés ci-dessous peuvent guider la décision. L'équilibre entre les diverses dimensions (p. ex. santé, environnement et coûts) ayant mené au choix initial des critères, pourrait être remis en question lors de cette étape. Des compromis sont souvent nécessaires, mais la décision finale doit être explicitée et expliquée, si elle n'est pas adoptée de manière consensuelle (cf. aussi p. 54).

Huitième étape : implantation

L'objectif de cette étape est de mettre en œuvre la solution retenue. L'entreprise sollicite le support du fournisseur pour la formation des utilisateurs. L'implantation est faite de façon graduelle sur un poste de travail puis sur l'ensemble. L'exposition des travailleurs au nouveau produit est mesurée afin de s'assurer de la salubrité du milieu de travail. La collecte des commentaires techniques sur l'utilisation d'un nouveau produit ou procédé est effectuée systématiquement par les contremaîtres.

Lors de l'implantation, étape essentiellement technique, il faut néanmoins s'assurer du respect de l'ensemble des règles d'hygiène et de sécurité applicables à la nouvelle situation (p. ex. ventilation, protection personnelle) en utilisant l'information détaillée recueillie aux étapes antérieures. Cette étape demande donc une vigilance particulière en ce qui concerne la prévention, comme l'a souligné Certin [1].

Neuvième étape : évaluation

Cette dernière étape doit permettre de mesurer l'atteinte des objectifs de départ et d'apporter des corrections éventuelles. Un bilan des divers aspects reliés à la nouvelle procédure est préparé qui peut comprendre notamment la qualité technique, les résultats de mesure de contaminants nouveaux et le bilan de masse des solvants, en comparaison avec la situation antérieure. La survenue possible de nouveaux problèmes de santé et sécurité du travail doit être documentée notamment par une surveillance sanitaire, particulièrement importante en cas d'introduction de nouveaux produits. Il est souhaitable que l'information sur les substitutions réussies puisse être diffusée pour profiter au plus grand nombre.

■ Outils

Nous présentons ici certains des outils qui facilitent le choix d'options et en prenant en compte une ou plusieurs des dimensions de la substitution.

● SAGE et Coatings Guide

SAGE (Solvent Alternatives Guide¹) est un système expert utilisé pour le remplacement des solvants dans le nettoyage de surfaces métalliques ou autres. À travers une série de questions telles que les dimensions des pièces à nettoyer, la nature du substrat et des salissures, le degré de propreté exigé, l'internaute est guidé vers un choix de solutions de remplacement tenant compte des caractéristiques des objets à nettoyer et des conditions à respecter. *SAGE* a été développé au début des années

1. <http://clean.rti.org>

1990 pour aider les entreprises aux États-Unis à éliminer les solvants détruisant la couche d'ozone tel que le 1,1,1-trichloréthane.

De la même façon, *Coatings Guide*¹ (guide des revêtements) est un système expert utilisé pour le remplacement des peintures, des laques et des vernis contenant des solvants volatils ou toxiques par des revêtements moins volatils ou dangereux dans une perspective de prévention de la pollution. À travers une série de questions telles que la nature du système de peinture utilisé et du support, la dimension des pièces à peindre, le rôle de la peinture, l'utilisateur pourra faire un choix parmi diverses solutions de rechange qui tiennent compte des exigences du système de revêtement actuellement utilisé. Il pourra même estimer les coûts d'un changement de système de peinture et d'équipement et obtenir les caractéristiques techniques de certains revêtements commerciaux de remplacement incluant leur concentration en COV.

SAGE et *Coatings Guide* constituent des outils utiles pour obtenir une vue d'ensemble des différentes solutions de rechange pour le remplacement des solvants de nettoyage et des revêtements. Ces systèmes experts devraient être les premiers outils utilisés dans des projets de substitution mettant en œuvre des solvants de nettoyage de surfaces ou des revêtements organiques. Malgré le fait que ces logiciels ont été développés d'abord pour protéger l'environnement extérieur, la dimension santé et sécurité du travail est abordée sommairement dans plusieurs fiches présentant les solutions de rechange.

● BP Solve et Shell BlendPro

Certaines sociétés pétrolières proposent aux clients utilisant leurs solvants, en particulier les fabricants de peintures industrielles, des logiciels pour les aider à reformuler leurs produits pour des raisons techniques, de coûts ou en raison de nouvelles réglementations environnementales. C'est le cas de la société BP Chemicals avec le logiciel *BP Solve* et de la société Shell Chemical avec son logiciel *Shell BlendPro*. Ces outils permettent de remplacer des solvants en estimant les propriétés des nouveaux mélanges de solvants tels que le pouvoir de solubilisation et l'évaporation à partir de modèles comme les paramètres de solubilité ou les coefficients d'activité UNIFAC [28, 29]. D'autres logiciels semblables existent (p. ex. *Co-Solve-it!*²) dont l'un est disponible en ligne sur un site web³. Qu'il utilise l'un ou l'autre des logiciels de formulation des solvants (p. ex. *BP Solve*, *Shell BlendPro*, *Co-Solve-it!*), l'utilisateur n'identifiera probablement pas un nouveau mélange acceptable de remplacement dès la première fois. Il devra fonctionner par essai-erreur. Des compromis devront occasionnellement être faits. Par exemple, il faudra accepter un temps de décapage un peu plus long quand on remplace le dichlorométhane, solvant traditionnel toxique dans les décapants à peintures, par les « nouveaux » solvants tels que la NMP ou le DMSO. Cependant, ce genre de logiciels ne prend pas en compte, du moins de façon approfondie, les propriétés toxiques des divers solvants proposés, d'où l'importance pour l'utilisateur de faire appel à d'autres sources d'information en ce qui concerne les questions sanitaires⁴.

1. <http://cage.rti.org>

2. www.engineering.com/freewares/cosolvit.zip

3. <http://www.solventcentral.com>

4. Signalons la présentation récente d'une stratégie, dite des vecteurs tournants, qui permet d'optimiser la formulation de mélanges en fonction de quelques variables techniques, de toxicité et de coût (S. Alex : Utilisation de vecteurs tournants pour l'optimisation de la formulation de mélanges de solvants, *Can. J. Chem.*, 2002, 80, 350-361).

Il est important de retenir que l'indice SUBFAC en soi n'a pas de signification absolue mais qu'il n'est utile que dans la comparaison entre diverses solutions de rechange. Nous renvoyons le lecteur aux articles d'Olsen et coll. [7, 31] pour une description plus complète des indices SUBFAC et de l'usage du logiciel *SUBTEC*. Un des grands avantages de ce logiciel est qu'il permet également, sur la même base que les logiciels purement techniques vus plus haut (cf. p. 48), de suggérer des solutions de remplacement ayant des propriétés de dissolution proches de celles d'un solvant déterminé que l'on veut éliminer.

● PARIS II

Le logiciel *PARIS II*¹, développé par l'USEPA et commercialisé par la société *Technical Database Services* (New York), est semblable à *SUBTEC* mais plus convivial. Il utilise les coefficients d'activité UNIFAC pour prédire la solubilité et les propriétés chimiques des mélanges de solvants. Il n'emploie pas les paramètres de solubilité de Hansen (Mildred R. Green, TDS, communication personnelle, 1^{er} mai 2001). *PARIS II* donne la possibilité à l'utilisateur d'assigner un poids relatif sur une échelle ordinale aux huit catégories d'effets potentiels suivants, concernant le solvant ou le mélange de solvants qu'il propose comme solution de rechange au produit initial : toxicité humaine par ingestion, toxicité humaine par inhalation ou contact cutané, PDO, PRG, PFO, potentiel de génération de pluies acides (PPA), toxicité aquatique et toxicité terrestre. L'utilisateur peut ainsi choisir les priorités de la solution de remplacement en fonction de sa situation concrète, par exemple en mettant l'accent sur la protection de l'air atmosphérique en région urbaine tout en acceptant des produits substitutifs relativement toxiques pour les plans d'eau parce qu'aucun effluent aqueux n'est envisagé. Pour les effets sanitaires, *PARIS II* utilise la DL₅₀ par voie orale chez le rat pour estimer la toxicité humaine par ingestion et les TLV de l'ACGIH, les PEL d'OSHA ou les REL de NIOSH pour estimer la toxicité humaine par inhalation ou par contact cutané. Le logiciel permet à l'utilisateur de fixer des limites pour les propriétés désirées du solvant ou du mélange de substitution comme le point d'ébullition, la tension de vapeur, la tension superficielle, la viscosité, la conductibilité thermique et le point d'éclair.

● IRCHS

Afin de simplifier le problème de comparaison des divers dangers des solvants l'*Indiana Clean Manufacturing Technology and Safe Materials Institute*² de l'université Purdue (West Lafayette) propose l'indice de danger chimique relatif de l'État de l'Indiana³ (IRCHS), indice qui prend en compte de façon détaillée l'impact des substances chimiques sur l'environnement (air, eau, sol) ainsi que sur la santé et la sécurité des travailleurs qui les manipulent. Un score IRCHS a été calculé pour quelque 1 150 substances. Une documentation détaillée est disponible concernant la méthodologie d'élaboration des scores, notamment pour l'impact sur la santé et la

1. *Program for Assisting the Replacement of Industrial Solvents* : programme informatique pour aider au remplacement des solvants industriels. Les renseignements techniques concernant *PARIS II* ont été obtenus de la fiche de données du logiciel et d'un fichier au format RTF accompagnant le logiciel de démonstration que l'on peut télécharger gratuitement à partir du site web du distributeur (<http://www.tds-tds.com>).

2. Institut pour les technologies de fabrication propre et les matériaux sécurisés de l'État de l'Indiana.

3. *Indiana Relative Chemical Hazard Score* : indice de danger chimique relatif de l'État de l'Indiana : <http://www.ecn.purdue.edu/CMTI/> et cliquer successivement sur les hyperliens *Solvent Substitutions* et *3P2M*.

● Indices de danger toxique, rapport de danger de vapeur

Même avec des informations toxicologiques complètes, la comparaison entre une substance et des substituts éventuels n'est pas toujours facile. Une des approches consiste à comparer les « indices de danger » dérivés des valeurs limites d'exposition en milieu de travail (VLE) [7, 9, 14, 30]. Tout d'abord, les VLE elles-mêmes peuvent être comparées, avec l'idée que plus la VLE est basse plus le danger est grand. Cette approche, beaucoup trop simpliste, ne tient pas compte, entre autres, du fait que le niveau de danger ne dépend pas uniquement de la toxicité mais aussi de la volatilité d'une substance. Ainsi un solvant pourrait avoir une VLE deux fois plus grande qu'un autre (donc apparaître « moins dangereux ») mais une volatilité dix fois plus grande, ce qui donne une situation d'exposition plus dangereuse. Il faut donc pouvoir corriger la VLE par la volatilité. C'est ce qui est obtenu en utilisant le VHR (*vapour hazard ratio* ou rapport de danger de vapeur). Le VHR est le rapport entre la concentration de vapeur saturante d'une substance et sa VLE. La concentration de vapeur saturante est la concentration de la vapeur en équilibre avec la substance pure, valeur obtenue directement à partir de la pression de vapeur saturante¹. Le VHR exprime donc combien de fois, au maximum, une substance peut dépasser sa VLE de par ses propriétés intrinsèques de volatilité. C'est une sorte de propension de la substance à dépasser la VLE. Ce concept a été décrit par Pependorf comme guide pour les opérations de ventilation et pour la substitution [30]. Par exemple le VHR du disulfure de carbone est de 47 500 contre 87 pour le xylène.

Pour les mélanges, il est en théorie possible de calculer un VHR qui soit la somme des valeurs individuelles de VHR pour chacune des substances, pondérée par leur fraction molaire [9]. Cette approche, inspirée de la pratique de calcul des VLE pour les mélanges en hygiène industrielle, ne convient cependant, dans le cas du VHR, qu'aux mélanges dits « idéaux » du point de vue physico-chimique, c'est-à-dire ceux pour lesquels la pression de vapeur n'est gouvernée que par leur proportion dans le liquide. La grande majorité des solvants sont des mélanges et la très grande majorité des mélanges de solvants sont loin d'être « idéaux », ce qui rend l'approche VHR potentiellement trompeuse. En effet, ces déviations par rapport à l'idéal peuvent être très importantes. Elles font, par exemple, que la concentration dans l'air d'un solvant dissout en faible quantité dans l'eau peut être beaucoup plus importante que celle qui serait calculée sur une base idéale [9].

Olsen propose un type d'indice de danger appelé SUBFAC (*substitution factor*) qui répond au problème de la non-idéalité des mélanges et qui est une généralisation de l'approche VHR à divers types de valeurs limites [7]. L'approche plus complexe nécessite l'utilisation du logiciel SUBTEC présenté ci-dessous.

● Logiciel SUBTEC

Par rapport à l'approche VHR pour un mélange, SUBFAC introduit trois changements. Tout d'abord, on tient compte de la non-idéalité en introduisant des coefficients d'activité. Ceux-ci sont calculés à partir d'un modèle physico-chimique basé sur la structure chimique, la température et la composition du mélange. D'autre part, on remplace l'usage de la concentration de vapeur saturante par l'utilisation du taux d'évaporation qui reflète mieux les conditions dynamiques de l'évaporation. Le taux d'évaporation est relié à la concentration de vapeur saturante et au coefficient de transfert de masse. Finalement, on donne la possibilité de calculer une variété d'indices correspondant à divers standards ou normes de qualité de l'air : VLE professionnelle, VLE pour l'air ambiant extérieur, concentration maximale dans l'air émis à l'extérieur et taux d'émission dans l'air extérieur.

1. Une formule simple pour cette transformation est présentée au chapitre 2.

sécurité des travailleurs [32]. L'IRCHS a l'avantage d'être un outil simple : l'utilisateur n'a qu'à comparer les scores entre eux pour choisir une substance moins dangereuse.

● Codes danois MAL

C'est une procédure pour la détermination du code qui doit apparaître sur tout contenant de peinture, encre, adhésif, décapant, dégraissant et diluant utilisé au Danemark. Le code ayant la désignation MAL est formé de deux chiffres séparés d'un tiret. Le premier chiffre désigne le risque pour la santé provenant de l'inhalation des vapeurs de la substance en question. Le chiffre après le tiret désigne le risque pour la santé provenant du contact cutané ou oculaire ou encore à cause de l'inhalation d'un brouillard ou d'une poussière formée par la substance. La substance peut être un mélange [33]. Hansen affirme que les codes MAL sont très utiles en substitution car il est plus facile de les comparer entre eux que de comparer les ingrédients sur les fiches signalétiques [34].

● P2/Finance

Développé par le Tellus Institute (Boston), *P2/Finance* est un logiciel d'aide à la prise de décision en ce qui concerne les projets d'investissement de prévention de la pollution, se basant sur une évaluation des charges totales [35]. Cet outil permet d'évaluer la faisabilité financière d'un changement de procédé. Il met en lumière les avantages financiers d'un changement de procédé à partir de l'analyse des coûts d'investissement (p. ex. achat d'équipement, installation) et d'opération (p. ex. achat des matériaux, main d'œuvre), des économies réalisées (p. ex. suppression des coûts d'élimination d'un solvant chloré) et de la rentabilité. Ce logiciel fournit des chiffres concrets permettant de convaincre la direction d'une entreprise de la faisabilité d'un projet de substitution.

■ Ressources concernant la substitution des solvants sur l'Internet

Les sources d'information sur les solvants et leur substitution sont abondantes comme en témoignent la bibliographie et les notes des chapitres 2, 3 et 4. Nous ne reviendrons pas ici sur les sources déjà citées, ni sur les outils présentés p. 47.

● Sites web

Le réseau Internet comporte une grande quantité d'informations sur les solvants. Les sites web répertoriés concernent partiellement ou exclusivement la substitution des solvants. Les sites de fiches de données sur la sécurité des substances ou de données toxicologiques ne sont pas recensés. Pour accéder à des sources d'information plus générales en hygiène et en toxicologie industrielles, l'internaute ira consulter le portail de référence en santé et en sécurité du travail (PRESST¹) ou la liste des liens utiles² de l'Institut national de recherche et de sécurité.

1. <http://www.presst.qc.ca>

2. <http://www.inrs.fr/indexliens.html>

Canada

Substitution des solvants en milieu de travail

http://ps.dgtic.umontreal.ca :2040/begind/phase1/la_substitution_des_solvants.htm

Texte intégral au format HTML d'une revue rédigée par les auteurs du présent chapitre concernant les grandes pistes de solution à l'utilisation des solvants dans les secteurs de la peinture, de l'imprimerie, du dégraissage, du décapage et des adhésifs.

Centre canadien d'hygiène et de sécurité du travail

<http://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/substitution.html>

Résumé des points importants à considérer dans un projet de substitution d'une substance toxique.

Europe

Agence européenne pour la santé et la sécurité du travail

<http://europe.osha.eu.int>

Ce site web comporte une section décrivant des études de cas de remplacement de solvants (cliquer successivement sur *Good Practice*, *Dangerous Substances* et *By Process*).

Bureau européen de prévention intégrée et de contrôle de la pollution

<http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>

Cette page web permet de télécharger plusieurs documents de référence présentant les meilleures technologies de prévention de la pollution par secteur industriel. L'utilité de ces documents pour un projet de substitution se situe au niveau de la compréhension fine des procédés industriels.

European Solvents Industry Group

<http://www.esig.org>

Association industrielle de l'industrie européenne des solvants oxygénés et des hydrocarbures.

États-Unis

Agence américaine de protection de l'environnement (USEPA)

<http://www.epa.gov>

Site web extrêmement complet où l'on peut trouver des études de cas et des données sur les procédés et les substances, p. ex. :

Solvent Substitution Data Systems : <http://es.epa.gov/ssds/ssds.html>

Cette page web est un portail vers diverses ressources en substitution des solvants.

EPA Sector Notebooks : <http://es.epa.gov/oeca/sector/index.html>

Cette page web permet de télécharger plusieurs documents de référence décrivant les procédés par secteurs industriels. Ces textes sont utiles pour comprendre les procédés industriels.

Design for the Environment : <http://www.epa.gov/dfe/pubs/allpubs.htm>

Il s'agit de la liste des publications d'un programme de partenariat de l'USEPA avec le secteur privé qui vise à comparer et améliorer les performances, la santé humaine, les risques pour l'environnement et les coûts des substances, les procédés et les pratiques par secteur industriel. Plusieurs documents traitent de substitution des solvants.

Significant New Alternatives Policy (SNAP) :
<http://www.epa.gov/spdpublic/title6/snap/snap.html>

Liste des produits de remplacement pour les substances appauvrissant la couche d'ozone stratosphérique incluant les solvants.

Aqueous Cleaning Technology Review

<http://www.pprc.org/pprc/p2tech/aqueous/aqintro.html>

Pages web du *Pacific Northwest Pollution Prevention Resource Center* décrivant la problématique des nettoyants aqueux pour le dégraissage de surfaces métalliques.

CleanTech For Cleaning Process Improvement

<http://cleantechcentral.com>

Site web privé (*Witter Publishing Corporation, Flemington*) contenant les articles de la revue mensuelle *CleanTech* qui traite de tous les aspects du nettoyage/dégraissage en industrie. Ce site web comporte également des résumés des principales technologies de nettoyage.

Institute for Research and Technical Assistance (IRTA)

<http://home.earthlink.net/~irta/>

Site web d'une organisation californienne à but non lucratif vouée au remplacement des solvants dangereux par des technologies plus propres.

SOLV-DB

<http://solvdb.ncms.org>

Banque de données sur les solvants élaborée par le *National Center for Manufacturing Science* (Ann Arbor) comprenant des informations sur les propriétés physico-chimiques et d'autres données utiles en santé et en sécurité du travail et en protection de l'environnement.

Les sites web des fabricants de solvants sont également des sources d'information utile.

● Groupes de discussion

Les groupes ou les forums de discussion permettent à l'internaute d'entrer facilement et rapidement en contact avec des collègues à travers le monde. Il en existe deux grandes catégories : les groupes de discussion par gestionnaire de liste de diffusion (*list-serv*) et les groupes de discussion situés sur des sites web. Nos travaux nous ont appris que les groupes de discussion peuvent être extrêmement utiles dans un projet de substitution. Il est en effet possible de communiquer avec des spécialistes dans des domaines très pointus. À titre d'exemple, l'*Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuit*, une association industrielle œuvrant dans le domaine de la fabrication des circuits électroniques aux États-Unis, propose divers forums de discussion spécialisés sur son site web (<http://www.ipc.org/html/forum.htm>). L'abonnement est gratuit de sorte que l'internaute peut s'inscrire pour trouver une réponse à ses questions techniques puis

se désabonner. Il existe des milliers de groupes semblables dont plusieurs sont répertoriés sur <http://tile.net>.

Il existe un groupe de discussion concernant exclusivement les solvants. On y traite des questions techniques, de santé et de sécurité du travail et d'environnement.

The Solvents Group : http://groups.yahoo.com/group/solvents_group/

De plus, le site web *CleanTech* mentionné plus haut comporte un forum de discussion sur les questions de nettoyage industriel.

Plusieurs groupes de discussion existent dans le domaine de la santé et de la sécurité du travail. Ces groupes peuvent être utilisés pour discuter des conséquences de l'utilisation d'un « nouveau » solvant ou d'un changement de procédé.

AQHSSTLST : http://www.aqhsst.qc.ca/index_forum.htm

Groupe de discussion de l'Association québécoise pour l'hygiène, la santé et la sécurité du travail.

Hygiène et sécurité Canada : <http://www.cchst.ca/hscanada/hscanada.html>

Groupe de discussion parrainé par le Centre canadien d'hygiène et de sécurité du travail.

Forums de MEDITRAV : <http://www.meditrav.com>

Groupes de discussion pour les médecins du travail et autres spécialistes en santé et sécurité du travail.

AIHAIH-List : <http://www.aiha1.org/Committees/CAC/ih-list-FAQ.htm>

Groupe de discussion de l'*American Industrial Hygiene Association*.

Occ-Env-Med-L : <http://occ-env-med.mc.duke.edu/oem/occ-env-.htm>

Groupe de discussion pour les professionnels de la santé du travail et de la santé environnementale.

SAFETY : <http://siri.uvm.edu/mail/safety/join.html>

Groupe de discussion parrainé par Ralph Stuart de l'université du Vermont, un pionnier dans l'utilisation de l'Internet en santé et en sécurité du travail.

Le groupe de discussion suivant traite de technologie en prévention de la pollution. Il regroupe de nombreux spécialistes (p. ex. ingénieurs, chimistes) habilités à fournir de l'information technologique aux sociétés privées, principalement aux États-Unis. Ce forum est utile pour discuter avec des spécialistes qui connaissent bien les nouvelles technologies propres.

P2TECH : <http://www.great-lakes.net/lists/p2tech/search.html>

■ Conclusion

Depuis l'accélération apportée dans les années quatre-vingt par la réglementation environnementale, la problématique de la substitution des solvants a pénétré tous les secteurs d'activité économique et fait l'objet d'un nombre grandissant de rapports. Ce chapitre visait à faire le point sur les approches adoptées ou recommandées dans l'implantation de la substitution en entreprise. La nature multifactorielle de la substitution implique une approche structurée, visant à éviter les dérapages qui pourraient résulter de décisions hâtives, mal informées ou négligeant une des diverses dimensions critiques.

Il ressort de la revue de littérature un certain nombre de modèles d'implantation, adaptés à des contextes divers : entreprise ou secteur industriel, PME ou grande entreprise, priorité environnementale ou sanitaire, type de prise en charge de la SST. La démarche proposée en neuf étapes se veut une synthèse validée par des études de cas en PME au Québec, qui ne s'applique donc pas nécessairement directement à d'autres contextes. Cependant les grands paramètres restent constants. De plus, comme le soulignent la plupart des auteurs, la structuration en étapes est compatible

avec une démarche non linéaire, impliquant des allers-retours entre étapes, ou la réalisation simultanée de plusieurs d'entre elles.

C'est l'étape de comparaison entre solutions alternatives qui présente souvent le plus de difficultés au préventionniste. Au-delà des considérations financières et organisationnelles, qu'il faut aborder dans le contexte particulier de chaque entreprise, une fois la faisabilité technique établie, le choix se fait en fonction de critères de santé et de sécurité du travail et d'environnement et nécessite de consulter les sources et les outils divers présentés ci-dessus. Il n'existe pas cependant de méthode unique qui soit à la fois rapide et complète. On doit connaître par exemple les limitations des divers indices de danger ou des scores présentés p. 47, mais qui ne peuvent être les seuls critères de décision. En raison des incertitudes qui accompagnent ces choix, les améliorations doivent être importantes pour qu'une substitution soit considérée comme intéressante. Certains logiciels sont spécialisés (p. ex. nettoyage, peinture), d'autres sont peu abordables pour une PME. Chaque situation devra donc faire l'objet d'une analyse propre avec les outils disponibles, et le choix sera souvent effectué qualitativement en fonction d'informations provenant de diverses sources. L'Internet est à cet égard d'une grande richesse. On peut cependant déplorer le peu d'études de cas publiées explicitant les méthodologies mises en œuvre.

Le respect de la réglementation peut constituer la principale motivation d'une démarche de substitution, mais en l'absence de réglementation, les coûts jouent un rôle presque exclusif dans cette démarche. Une attitude proactive apparaît donc souhaitable. N'oublions pas que l'élimination des dangers à la source demeure l'objectif de la prévention. À moyen terme, l'anticipation des tendances, notamment internationales, constitue un élément de motivation et de marketing. Au-delà de la réglementation c'est un des défis du préventionniste que de persuader l'entreprise et ses travailleurs des bénéfices qu'ils peuvent retirer de cette démarche.

Bibliographie

1. Certin J.F. — Solvants : la démarche de substitution. *Arch. mal. prof.*, 1998, 59, 270-271.
2. Forbes S. — Substituting for hazardous substances. Occupational health and safety '93. Toronto, 1993. *Environment Canada. Great Lakes Pollution Prevention Centre, Sarnia*, 1993.
3. Huisingh D. — Cleaner technologies through process modifications, material substitutions and ecologically based ethical values. *UNEP Industry and Environment*, 1989, 12, 4-8.
4. Laden F., Gray G.M. — Toxics use reduction : pro and con. *Risk. Issues in Health and Safety*, 1993, 4, 213-234.
5. Russell J. — Substitution under COSHH. *Industrial relations review and report*, 1992, 517, 5-7.
6. Kennedy M.L. — Getting to the bottom line : how TCA shows the real cost of solvent substitution. *Pollution Prevention Review*, 1994, 4, 155-164.
7. Olsen E., Olsen I., Wallstrom E., Rasmussen D. — On the substitution of chemicals. Use of the *Subfac*-index for volatile substances. *Ann. Occup. Hyg.*, 1992, 36, 637-652.
8. Sørensen F., Styhr Petersen H.J. — Substitution of organic solvents. *Staub. Reinhaltung der Luft*, 1992, 52, 113-118.
9. Goldschmidt G. — An analytical approach for reducing workplace health hazards through substitution. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1993, 54, 36-43.
10. Goldschmidt G., Olsen E., Svane O. — On the substitution of carcinogens in the working environment. *Pharmacology and Toxicology*, 1993, 72, 139-143.
11. Filskov P., Goldschmidt G., Hansen M.K., Höglund L., Johansen T., Pedersen C.L., Wibroe L. — *Substitution in practice : Company Health Service experiences (Substitution i praksis - erfaringer fra BST)*. United Kingdom Health and Safety Executive translation number 14350I (may 1992). Working Environment Fund (Arbejdsrådgivningsfondet), Copenhagen, 1989, 191 p. (155 p. dans l'édition danoise).
12. Bradley K., Hager F. — A change for the better. How to replace hazardous materials with less dangerous substitutes. *Occupational Health and Safety Canada*, 1990, 6, 86-88, 90,92.

13. Brun J.P., Loiseau C.D. — Les habiletés préventives. Un métier de préventionniste en transformation. *Travail et Santé*, 2000, 16, 10-12, 14-15.
14. 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.
15. Goldschmidt G., Filskov P. — Substitution. A way to obtain protection against harmful substances at work. *Staub. Reinhaltung der Luft*, 1990, 50, 403-405.
16. HSE — *Seven Steps to Successful Substitution of Hazardous Substances*. United Kingdom Health and Safety Executive, HSE Books, Sudbury, 1994, 24 p.
17. Callahan M.S., Green B. — *Hazardous Solvent Source Reduction*. McGraw-Hill, New York, 1995, 355 p.
18. Sørensen F., Styhr Petersen H.J. — Substitution of hazardous chemicals and the Danish experience. *Occup. Hyg.*, 1995, 1, 261-278.
19. Wolf K. — The generic classification system : a simplified approach to selecting alternatives to chlorinated solvents. *Pollution Prevention Review*, 1993-1994, 4, 15-29.
20. Shapiro K., Little R., White A. — To switch or not to switch : A decision framework for chemical substitution. *Pollution Prevention Review*, 1993-1994, 4, 3-13.
21. Gray G.M., Kassalow Hartwell J. — *The Role of Risk in Chemical Substitution Decisions*. Toxics Use Reduction Institute, University of Massachusetts (Methods and Policy Report n° 8), Lowell, 1994, 18 p.
22. Joback K.G. — Solvent substitution for pollution prevention. In : M.M. El-Halwagi et D.P. Petrides (éd.). *Pollution Prevention via Process and Product Modifications (AIChE Symposium series number 303, volume 90)*. American Institute of Chemical Engineers, New York, 1994, 98-103.
23. Kincaid L.E., Meline J.D., Davis G.A. — *Cleaner Technologies Substitute Assessment. A Methodology and Resource Guide*. United States Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics (EPA744-R-95-002). Produced under EPA Grant Number X821-543 to The University of Tennessee, Center for Clean Products and Clean Technology, Washington, 1996.
24. Sørensen F., Styhr Petersen H.J. — A process-based method for substitution of hazardous chemicals and its application to metal degreasing. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 1991, 8, 69-84.
25. 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.
26. AIHA. — *Workplace Environmental Exposure Level Guides*. American Industrial Hygiene Association, Fairfax, 1999.
27. ACGIH. — *Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices*. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, 7^e ed, 2001.
28. Shell. — *Shell BlendPro™ Computer Blend Program*. Shell Chemical Company, Houston, 1996, 6 p.
29. BP Chemicals. — *BP Solve Version 3 for Windows*. BP Chemicals Limited, Londres, 1996.
30. Pependorf W. — Vapor pressure and solvent vapor hazards. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1984, 45, 719-726.
31. Olsen E., Olsen I., Wallstrøm E., Rasmussen D. — The Subtec Software Package : A tool for risk assessment and risk reduction by substitution. *Occup. Hyg.*, 1998, 4, 333-353.
32. Whaley D.A. — *Project Report : Development of a Worker Hazard Score for Individual Chemicals*. Indiana Pollution Prevention and Safe Materials Institute, School of Civil Engineering, Purdue University, West Lafayette, 1996, 56 p.
33. DWES. — *Executive Order n° 301 of 13 May 1993 on the Determination of Code Numbers*. Arbejdstilsynet (Danish Working Environment Service), Copenhagen, 1993, 65 p.
34. Hansen M.K. — Substitution of Organic Solvents in Denmark. Substitution of Organic Solvents from the view of Occupational Safety and Health : Information-Needs in EU Member States and Industries. Hambourg, 11 et 12 octobre 1999. *Kooperationsstelle Hamburg*, Hambourg, 1999, 30-35.
35. Tellus. — *P2/Finance for Canadian Operations*. Tellus Institute, Boston, 1997.

Annexe

Annexe

Fiche de collecte des informations (étape 3)

Renseignements généraux sur l'entreprise

Raison sociale

Code d'activité économique de l'entreprise¹

- code principal
- code secondaire

Titre de l'activité économique

- activité principale
- activité secondaire

Produits fabriqués²

Type de client de l'entreprise

Description complète et détaillée du procédé général de fabrication

Plan de l'usine (indiquer où le solvant à remplacer est utilisé)

Organigramme du procédé (indiquer où le solvant à remplacer est utilisé)

Liste des équipements (nom et modèle) (si pertinent)

Conditions d'opération (p. ex. température de l'étape de séchage)

Liste des matières premières (si pertinent)

Liste des produits finis (si pertinent)

Formes d'énergie utilisée dans le procédé à chaque étape (p. ex. four au gaz naturel pour le séchage de la peinture)

Description spécifique de l'étape du procédé où le solvant à remplacer est mis en œuvre

Nom commercial du solvant

Nom générique

Composition (fiche de sécurité des substances)

1. Classification des activités économiques du Québec.
2. Centre de recherche industrielle du Québec.

- Fabricant (adresse, téléphone)
- Historique de l'utilisation du solvant
- Autres solvants utilisés auparavant
- Solvants déjà essayés
- Coût du solvant à substituer
- Quantité totale utilisée par unité de temps
- Quantité utilisée pour effectuer la tâche par travailleur
- Bilan de masse (quantité achetée, quantité évaporée, déchet dangereux)
- Système d'évacuation et de traitement des vapeurs du solvant à remplacer
- Description de la tâche effectuée par le travailleur manipulant le solvant (existence d'un manuel des procédures?)
- Coût de la gestion des déchets dangereux de solvants à substituer
- Rôle du solvant
- Description de l'objet, de la pièce sur laquelle est appliqué le solvant (forme, dimension, nombre, matériaux)
- Cahier des charges (« recueil des caractéristiques que doit présenter un matériel, une réalisation technique à l'étude ou en cours de réalisation », p. ex. spécifications militaires américaines MILxxxx)
- Contrôle de la qualité (p. ex. test de propreté, inspection visuelle)
- Nature du substrat
- État du substrat
- Nature de la salissure à enlever ou de la peinture à décaper (s'il y a lieu)
- Origine de la salissure à enlever ou de la peinture à décaper (où dans le procédé?)
- Contrainte technique particulière lors de l'utilisation du solvant (p. ex. risque de dégradation thermique du solvant en contact avec des pièces chaudes)
- Description du poste de travail (p. ex. dimension, ventilation, équipement)
- Nombre de travailleurs effectuant cette tâche
- Horaire de travail et fonctionnement
- Caractéristique(s) recherchée(s) pour le solvant substitutif
 - essentielle(s)
 - souhaitable(s) mais non essentielle(s)
- Moyens de protection personnelle (gants, tablier, lunettes, visière, respirateur)

- Documentation existante dans l'entreprise*
- Rapports techniques de l'entreprise
- Documents commerciaux (entreprise, fournisseurs de solvants)
- Rapports d'hygiène industrielle (publics, privés)
- Audits environnementaux (procédure de contrôle de la gestion environnementale)
- Problèmes de santé documentés (p. ex. irritation des yeux, de la peau, intolérance à l'alcool, étourdissement)

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 la *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 décamméthyltétrasiloxane 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 flavoïdes, 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 liés 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 inexistantes 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].

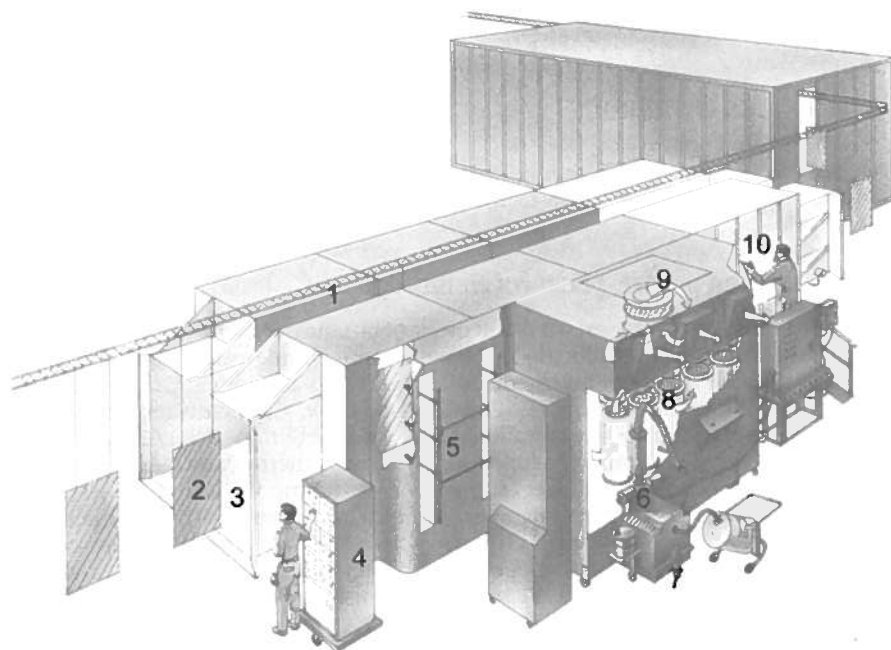


Figure 4.1 - Installation de poudrage électrostatique avec système de récupération intégré (reproduite avec la permission de la Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec).

- 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 polyoléfines, 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.

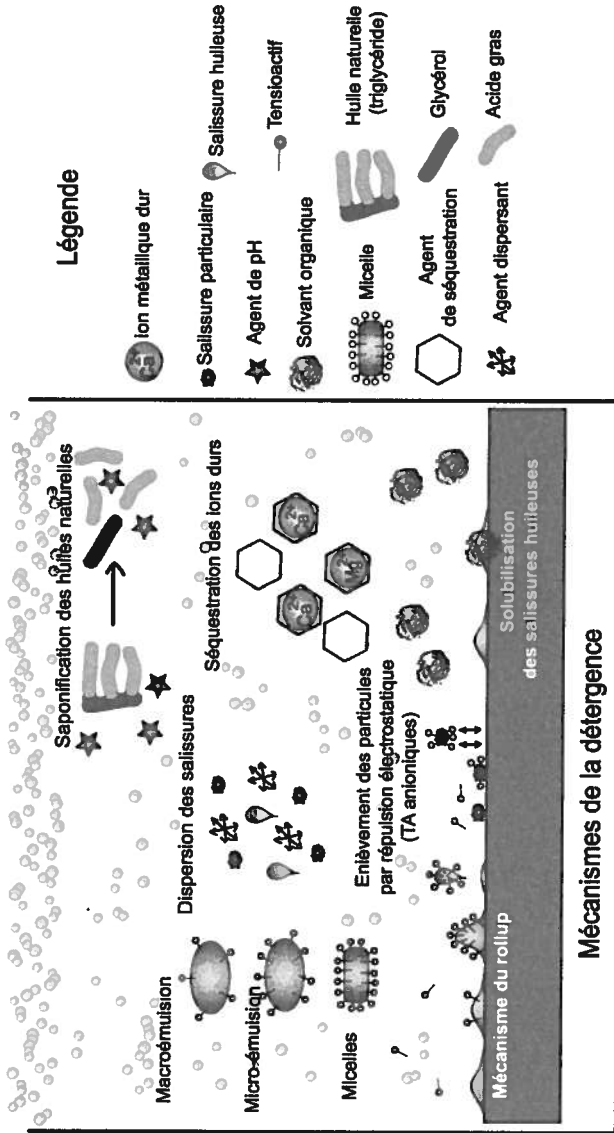


Figure 4.2 - Mécanismes du nettoyage aqueux.

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

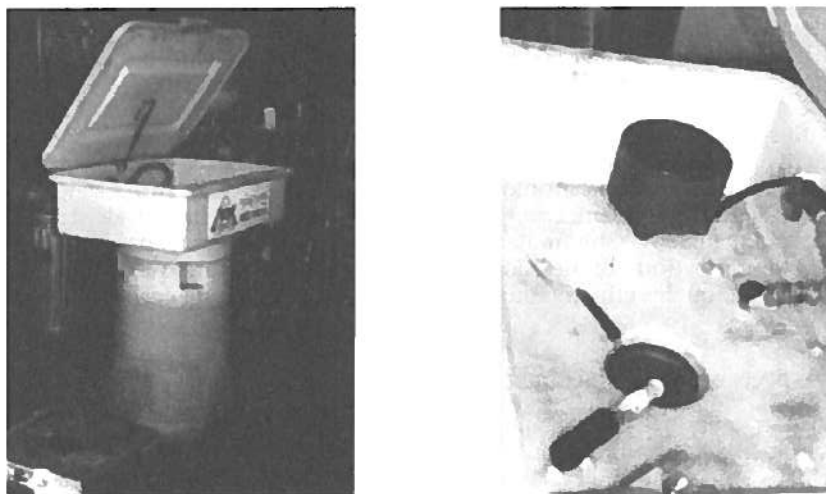


Figure 4.3 - Fontaine de nettoyage aqueux (avec l'aimable autorisation d'IRTA, Santa Monica).

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.

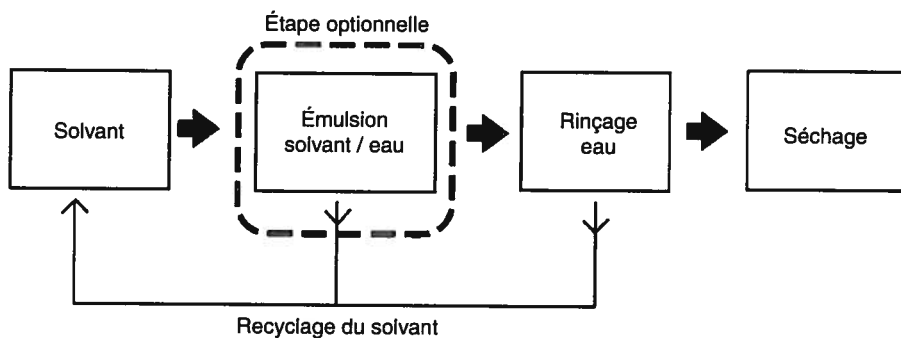


Figure 4.4 - Principe général du nettoyage semi-aqueux.

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.

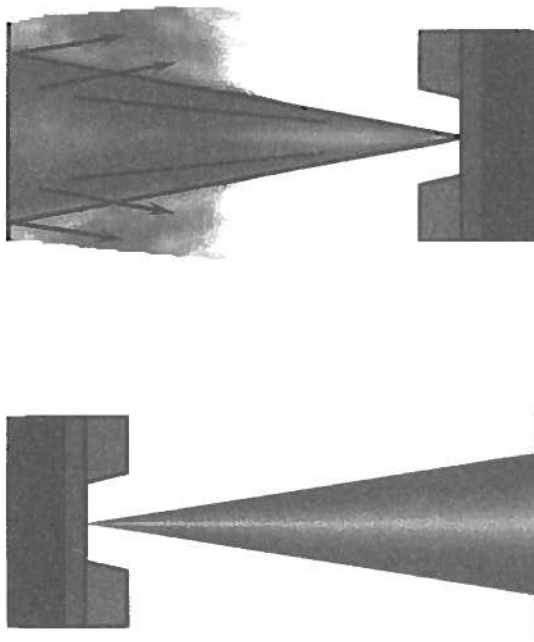


Figure 4.6 - Pulvérisation pneumatique conventionnelle (en haut) comparée à la pulvérisation HVLP (avec l'aimable autorisation de la société ITW-DeVilbiss, Glendale Heights).

• 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.

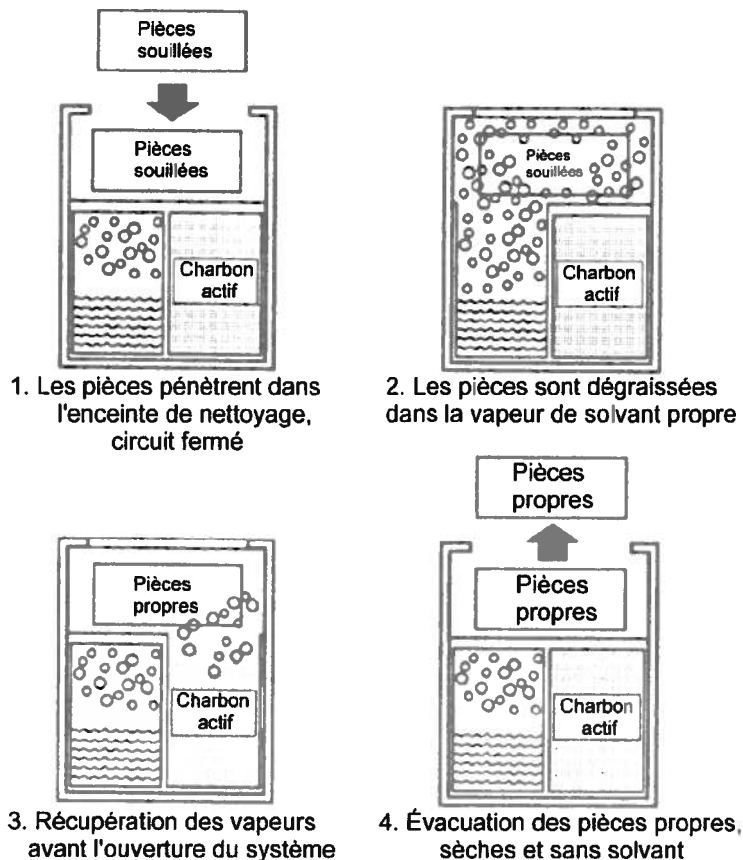


Figure 4.7 - Fonctionnement des appareils étanches de dégraissage en phase vapeur, (d'après Callahan et Green [5] avec l'autorisation des éditions McGraw-Hill, New York).

● 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	5/4	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	Décaméthyltétrasiloxane ^e	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 _n	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 ^b	> 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
Décaméthyltétrasiloxane	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 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 préimprégnés	Nettoyage et dégraissage manuels	Contact cutané	Gestion des chiffons souillés

5

La ventilation

par L. Lazure¹

Les solvants sont utilisés dans de nombreux secteurs d'activité. Les risques qu'ils représentent sur le plan de la toxicité et de l'inflammabilité doivent être maîtrisés pour préserver la santé et la sécurité des travailleurs, l'intégrité des bâtiments et protéger l'environnement et la santé du public. En milieu industriel, une ventilation mécanique est essentielle pour assurer l'assainissement des zones de travail. Celle-ci a trois fonctions principales :

- assurer la sécurité en limitant les risques d'inflammation et d'explosion des vapeurs, des gaz et des poussières présentes;
- contrôler les risques d'intoxication en réduisant les concentrations ambiantes de polluants;
- assurer des conditions thermiques et hygrométriques acceptables (ce dernier aspect n'étant pas spécifiquement traité dans ce chapitre).

Le système de ventilation dans les ateliers ou les enceintes où existe une évaporation de solvants inflammables (p. ex. postes d'application de peinture, aires de séchage ou de nettoyage, fours) a pour fonction d'introduire, pendant toute la durée d'émissions de vapeurs, un débit d'air suffisant afin d'y maintenir une concentration à la limite inférieure d'inflammabilité (LII). Le débit d'air doit maintenir la concentration ambiante de vapeurs à une valeur inférieure à 25 % voire même 10 % de la LII. À titre d'exemple, la LII de l'acétone est de 2,67 % soit 26 700 ppm. La distribution de l'air dans l'espace doit prévenir toute accumulation localisée de gaz ou de vapeurs, notamment au voisinage des pompes, des réservoirs ouverts, des aires d'entreposage et autres surfaces ouvertes à l'air. La ventilation est aussi un excellent moyen de prévention et de contrôle des risques d'intoxication aux vapeurs de solvants. Le niveau de contrôle souhaité est plus important que dans la protection incendie-explosion, les valeurs limites d'exposition étant généralement bien inférieures aux LII (p. ex. 750 ppm comme valeur limite sur 15 minutes pour l'acétone contre environ 2 700 ppm pour 10 % de sa LII). La ventilation pour raison sanitaire ne protège cependant pas systématiquement du danger d'incendie-explosion, notamment en cas de pics élevés de courte durée ou dans les zones du procédé proches des sources mais hors de la zone respiratoire des travailleurs. Nous ne traitons pas ici spécifiquement de

1. L'auteur adresse ses plus sincères remerciements à Luc Ménard du CSST et Jean-Michel Dessagne de l'INRS pour leur précieuse collaboration.

la ventilation pour raisons de sécurité, l'ensemble des mesures de prévention contre le risque incendie-explosion étant abordé au chapitre 8. Le lecteur trouvera dans la bibliographie [1-8] des informations permettant notamment de calculer le débit d'air de dilution nécessaire pour assurer une atmosphère sécurisée dans les applications industrielles utilisant des solvants inflammables ou combustibles.

D'une usine à l'autre, les systèmes de ventilation à mettre en œuvre sont différents et varient en fonction des procédés et des risques présents. La ventilation par captage à la source est le système le plus utilisé avec, en complément, une ventilation générale permettant d'éliminer les polluants résiduels, de contrôler les émissions provenant de sources fugitives et de renouveler de façon minimale l'air des locaux. Nous abordons ici la ventilation dans sa dimension générale, que celle-ci traite des produits sous forme gazeuse ou sous forme condensée. Rappelons que les solvants peuvent se présenter sous forme de vapeurs ou de brouillards.

L'installation d'un dispositif de ventilation est un investissement important. D'autres mesures de contrôle peuvent s'avérer moins onéreuses ou complémentaires dans l'élimination ou la diminution de l'exposition aux polluants (*cf. chapitres 3, 4 et 6*) ou la suppression du danger d'incendie (*cf. chapitre 8*).

■ Évaluation et aménagement du poste de travail

Pour qu'un système de ventilation soit efficace, une analyse préalable du poste de travail est nécessaire. La conception d'un dispositif de captage efficace doit tenir compte du processus polluant et des valeurs limites d'exposition réglementaires ou recommandées par les organismes de normalisation. Ces valeurs ne pouvant assurer avec certitude l'absence de risque, il est préférable d'utiliser une valeur cible inférieure à la valeur limite d'exposition [9-11]. La valeur cible d'exposition en milieu industriel est souvent fixée à 30 % de la valeur d'exposition admissible.

Plusieurs paramètres ont une influence sur l'exposition du travailleur et doivent être pris en compte lors de la conception d'une installation de ventilation :

- la nature et les caractéristiques physico-chimiques de la source polluante;
- les conditions d'émission;
- l'interaction du travailleur avec la source et le milieu de travail.

Les polluants rencontrés en milieu industriel sont pour la plupart générés par des procédés mécaniques (forage, perçage, ponçage, concassage, etc.) ou chimiques (évaporation naturelle, atomisation, pulvérisation) et se trouvent à l'état solide, gazeux ou de vapeur. Dans le cas particulier des solvants, leur présence dans l'air peut se faire sous forme de vapeur ou d'aérosol liquide. Les vapeurs sont généralement émises par des procédés mettant en cause des réactions de polymérisation, de désolvation et de distillation alors que les procédés de pulvérisation et d'atomisation libèrent des vapeurs et des aérosols liquides. La quantité de vapeurs émises par un liquide volatil est fonction des propriétés thermodynamiques et physiques de l'air et du produit [6]. Plus un solvant a une valeur de tension de vapeur élevée, plus il aura tendance à s'évaporer. Par ailleurs, le débit d'évaporation d'un solvant liquide peut être accentué par l'augmentation de sa température. Cette situation se rencontre notamment lors d'une réaction de polymérisation de nature exothermique comme celle observée lors de la mise en œuvre des polyesters stratifiés ou lors de l'apport d'une source thermique exogène utilisée pour accélérer le séchage ou la cuisson de produits liquides (peinture, vernis).

La concentration de polluant dans la zone de travail est influencée par les conditions d'émission du polluant et par les conditions environnementales observées au poste de travail. La direction et la vitesse d'émission du polluant, la configuration et la proximité du dispositif de captage ainsi que les conditions aérodynamiques autour de l'opérateur peuvent avoir une influence déterminante sur l'efficacité de la ventilation [12-15]. Ainsi, si le travailleur obstrue l'écoulement d'air vers

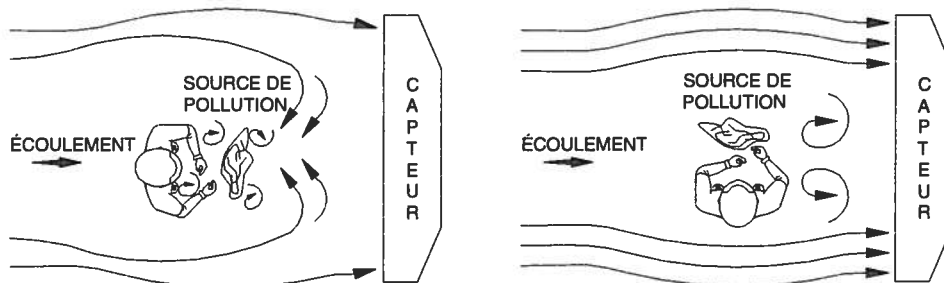


Figure 5.1 - Profil d'écoulement de l'air dans le voisinage de l'opérateur.

le capteur (figure 5.1), un régime aérodynamique turbulent peut se produire en aval qui réduit la dispersion des polluants hors de la zone d'émission. L'ascension des polluants vers la zone respiratoire peut être également accentuée par l'effet de convection produit par la chaleur du corps et du procédé. Le positionnement du travailleur parallèlement à l'axe d'écoulement de l'air est généralement recommandé de façon à atténuer la perturbation de l'écoulement vers le capteur et à obtenir une concentration plus basse de polluants en zone respiratoire. Toutefois, la vitesse d'écoulement de l'air et la nature de la source émettrice ont également une influence sur les caractéristiques physiques et la dispersion des polluants. La figure 5.2 montre le brouillard formé par le rebondissement des particules n'ayant pas adhéré à la surface lors de l'application de peinture; celles-ci sont alors entraînées dans la zone respiratoire de l'opérateur par le flux d'air se dirigeant vers le capteur.

L'aménagement d'un poste de travail doit permettre d'optimiser la production et de réduire au maximum l'exposition de l'opérateur aux émanations de produits chimiques. Le poste de travail doit aussi être aménagé pour empêcher la dispersion des polluants dans toute l'usine, la séparation et l'isolement des postes de travail permettant généralement de confiner les émissions dans la zone toute proche, ce qui en facilite l'élimination. Le système de ventilation doit tenir compte des mouvements exécutés par le travailleur et ne pas nuire à sa visibilité ou perturber sa concentration [6, 9].

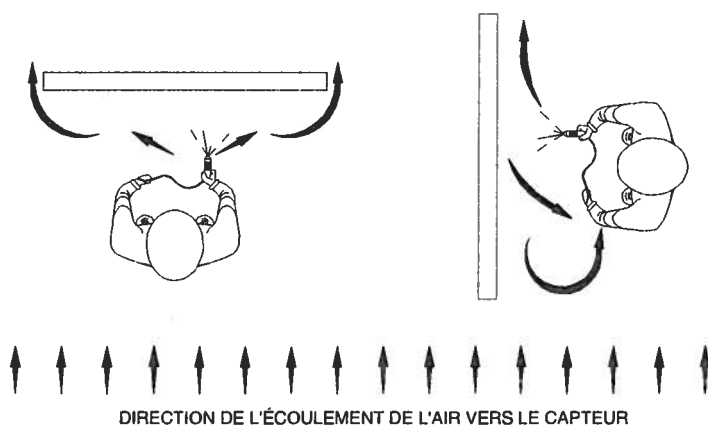


Figure 5.2 - Contamination de la zone respiratoire lors de pulvérisation de peinture.

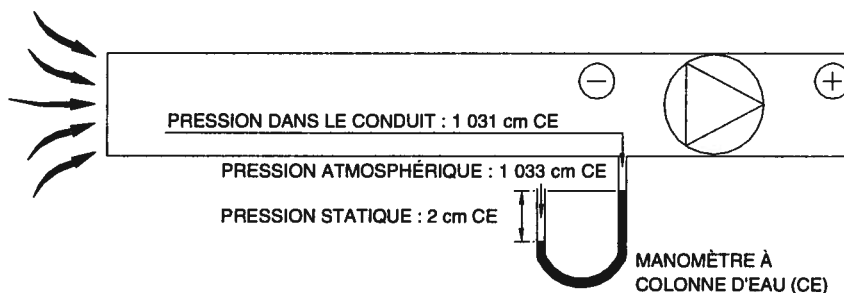
■ Principes d'écoulement de l'air

L'air se déplace dans une canalisation grâce à la différence de pression créée par le ventilateur entre l'extérieur et l'intérieur de la canalisation. La mise en dépression de l'intérieur de la canalisation entraîne, sous l'effet de la pression atmosphérique, l'introduction d'air dans l'orifice (figure 5.3). La pression ainsi créée par le ventilateur s'exerce également dans toutes les directions et est appelée pression statique. Sa mesure s'effectue à l'aide d'un manomètre dont l'un des orifices est placé en affleurement sur la paroi intérieure. L'autre extrémité est ouverte et soumise à la pression exercée par l'atmosphère. La hauteur de liquide observée sur le manomètre représente l'énergie potentielle disponible et nécessaire pour accélérer l'air jusqu'à la vitesse d'écoulement désirée et vaincre la résistance à l'écoulement des composants situés en amont du point de lecture. La pression statique prend une valeur négative en amont du ventilateur et positive en aval.

La mise en circulation d'un fluide implique un transfert d'énergie potentielle en énergie cinétique. L'énergie cinétique transférée à l'air par le système de ventilation est déterminée en mesurant la pression dynamique du fluide en mouvement. Cette pression peut être convertie en vitesse à l'aide d'une équation mathématique découlant de l'application de la loi de Bernoulli [16]. La pression mesurée en un point de l'air s'écoulant dans un conduit est appelée pression totale et correspond à la somme algébrique des pressions statique et dynamique (figure 5.4). L'air circulant dans le réseau de ventilation subit en cours de route une perte d'énergie occasionnée par la résistance à l'écoulement offerte par les différents éléments du système. La chute de pression totale qui en résulte est appelée perte de charge et représente l'énergie dégagée sous forme de chaleur, de bruit et de vibrations sous l'effet des frottements dus à la viscosité de l'air, des turbulences causées par les divers éléments (embranchements, coudes, raccordements) et des restrictions dues aux équipements (filtre, volet, cheminée).

Le débit volumique de l'air circulant dans une canalisation est déterminé en multipliant la vitesse d'écoulement moyenne (V_m en m/s) du fluide par la surface transversale de la canalisation en m^2 et s'exprime généralement en m^3/h .

La sélection du ventilateur se fait en fonction du débit volumique d'aspiration total d'air requis pour le fonctionnement de l'ensemble des capteurs et du total des pertes de charges générées par les composants.



DÉPRESSION CAUSÉE DANS LE CONDUIT D'ÉVACUATION PAR LA VENTILATION

Figure 5.3 - Mise en dépression et écoulement de l'air dans un conduit de ventilation.

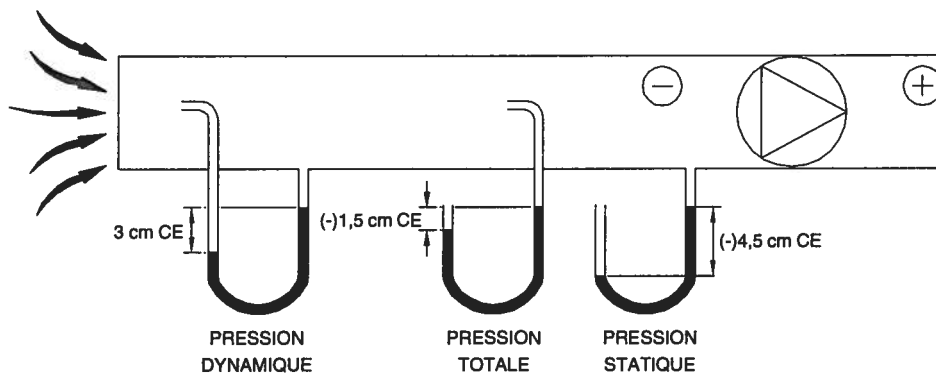


Figure 5.4 - Mesures des pressions totale, statique et dynamique dans une canalisation en dépression.

■ Concepts de ventilation

Dans l'industrie, deux techniques de ventilation sont principalement utilisées pour assainir le milieu de travail; la ventilation locale par captage à la source et la ventilation générale de dilution [6, 17-20]. La ventilation locale (figure 5.5) consiste à placer un capteur près de la source polluante pour empêcher le polluant d'atteindre la zone respiratoire du travailleur et en limiter la dispersion dans l'espace de travail. La ventilation locale par captage à la source est recommandée pour la majorité des applications industrielles, particulièrement pour celles mettant en cause des polluants ayant une valeur limite d'exposition basse ou lorsque les conditions aérauliques offrent un faible potentiel de dilution à proximité du travailleur.

La ventilation locale présente certains avantages [6, 9, 17, 19-21] :

- limitation du nombre de travailleurs exposés aux polluants;
- potentiel élevé d'atteinte des objectifs d'assainissement;
- débit d'air de compensation plus faible et coût de traitement de l'air d'appoint plus bas;
- performance élevée des systèmes d'épuration en raison de la présence d'effluents à plus forte concentration.

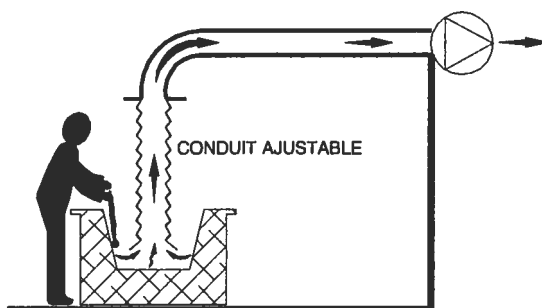


Figure 5.5 - Ventilation locale par captage à la source.

Mais elle comporte aussi certains inconvénients :

- des coûts de conception et d'installation plus élevés comparativement à ceux d'un système de ventilation générale de dilution;
- des lieux de travail plus encombrés par les dispositifs de captage et les canalisations;
- une probabilité plus élevée de déséquilibre des paramètres aérauliques;
- des possibilités réduites de réaménagement des installations de production [22].

La technique de ventilation générale de dilution (figures 5.6 et 5.7) consiste à introduire et à extraire l'air d'un local afin de maintenir la concentration du polluant sous la valeur cible d'exposition. Cette technique permet de contrôler de façon satisfaisante les polluants de faible toxicité ou présents en faibles concentrations [1, 6]. Elle permet aussi, en ambiance chaude, d'éviter d'exposer les travailleurs à la contrainte thermique. Bien que la ventilation locale par captage à la source doive être privilégiée, il peut être justifié, notamment en présence de sources diffuses de polluants, de recourir à la ventilation de dilution. Les critères qui suivent permettent de déterminer si cette technique d'assainissement peut assurer le contrôle des polluants :

- la toxicité des polluants est faible;
- la quantité de polluants émis peut être contrôlée par un débit d'air raisonnable;
- la distance entre la source émettrice et les travailleurs est telle que ces derniers ne sont pas exposés à des concentrations dépassant les normes permises;
- le débit d'émission des polluants est relativement uniforme.

Certaines règles doivent toutefois guider la conception de ce type de système pour en assurer l'efficacité :

- les bouches d'évacuation sont localisées le plus près possible de la source polluante;
- les bouches de soufflage d'air neuf sont réparties de façon à prévenir la formation de poches stagnantes d'air vicié (figure 5.7);
- les bouches de soufflage et d'aspiration sont placées de façon à ce que l'air s'écoule lentement des zones propres vers les zones polluées [9-11].

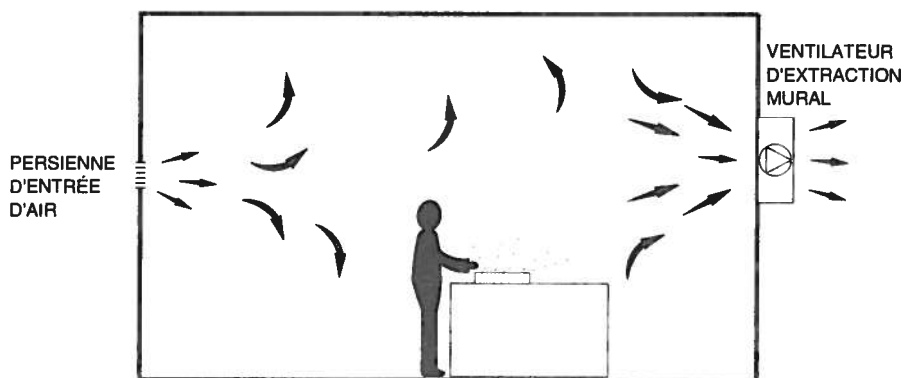


Figure 5.6 - Ventilation générale de dilution.

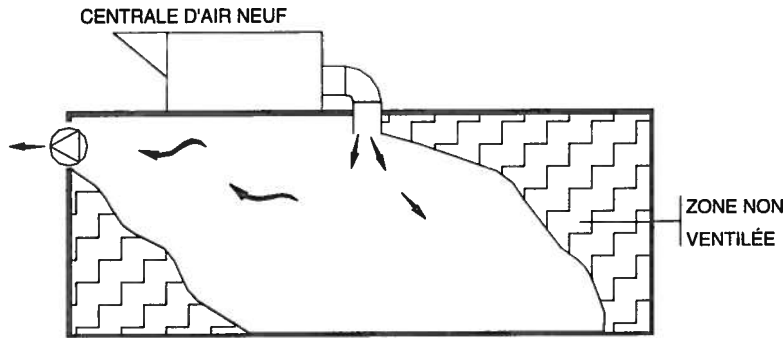


Figure 5.7 - Distribution non homogène de l'air de renouvellement.

Dans certaines situations de travail, on fera appel à une combinaison des techniques décrites précédemment [1, 10, 11, 23-28]. C'est le cas notamment de la ventilation par déplacement dont la technique se caractérise par un écoulement unidirectionnel horizontal ou vertical, de faible vitesse et peu turbulent. L'air est admis par un diffuseur à proximité de la source polluante, balaie lentement la surface de travail pour être ensuite évacué. Cette approche est particulièrement indiquée pour les procédés impliquant des pièces de grandes dimensions, par exemple lors de la fabrication de pièces en fibres de verre en plasturgie (figure 5.8). L'utilisation d'une table ventilée par aspiration combinée à un plafond soufflant (figure 5.9), par exemple lors du moulage de petites pièces en plasturgie, constitue un autre exemple de cette technique.

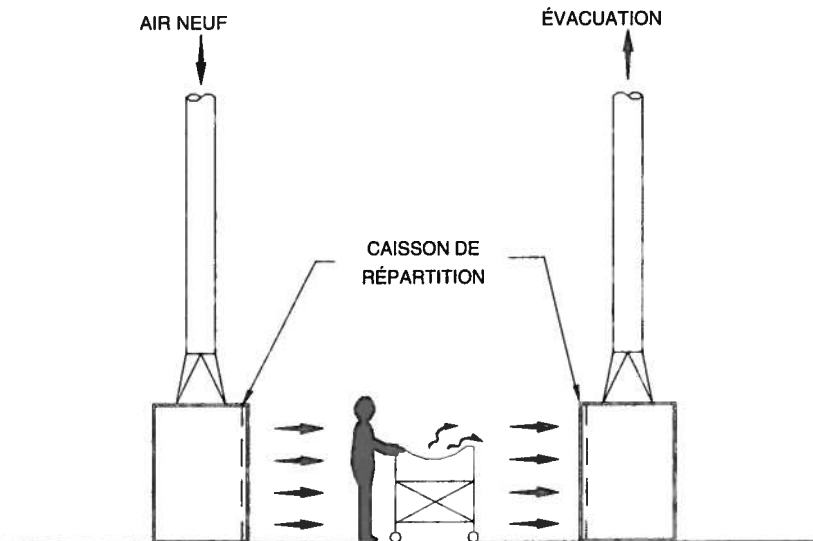


Figure 5.8 - Ventilation par déplacement.

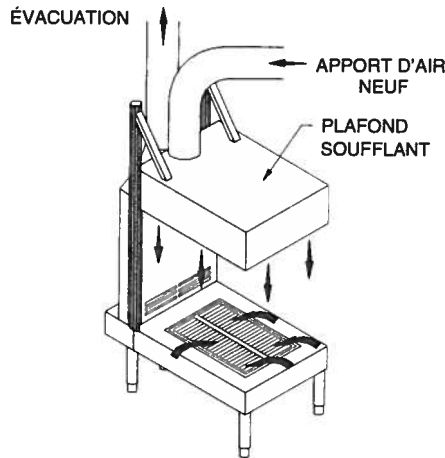


Figure 5.9 - Table aspirante avec plafond soufflant.

■ Principes de captage

La conception d'un système de ventilation doit tenir compte des caractéristiques de diffusion et de la géométrie de la source [29, 30]. Trois types de sources existent : les sources d'émissions flottantes provenant d'un procédé avec dégagement thermique, les sources d'émissions diffusées caractérisant les projections omnidirectionnelles et les sources dynamiques qui impriment une trajectoire aux polluants. La performance du dispositif de ventilation dépend de la mise en application des principes de captage suivants [1, 9, 10, 17] :

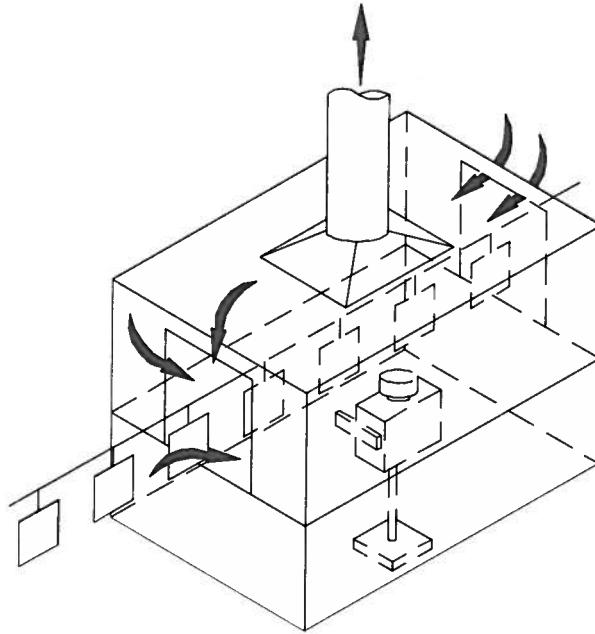
- la source d'émission est enveloppée au maximum à l'aide d'une enceinte, d'une cabine ou de rideaux de façon à réduire la surface d'échappement et induire ainsi une vitesse d'écoulement suffisamment élevée pour empêcher la fuite des polluants (figure 5.10);
- le capteur est installé à proximité de la source d'émission car le débit d'aspiration nécessaire pour générer la vitesse de captage augmente avec le carré de la distance entre le capteur et la source (figure 5.11);
- le capteur est placé de façon à protéger la zone respiratoire de l'opérateur; celui-ci ne doit pas être placé entre la source d'émission et le capteur; l'air propre doit se déplacer dans le sens de l'opérateur vers la source polluante (figure 5.12);
- le capteur est placé en tenant compte des mouvements naturels des polluants : direction de la source émettrice ou force ascensionnelle des gaz chauds;
- les vitesses de captage mises en jeu sont réparties uniformément dans toute la zone de captage de manière à limiter la fuite de polluant et sont suffisamment élevées pour s'opposer aux courants d'air perturbateurs.

■ Identification et rôle des composants

La figure 5.13 montre les principaux composants d'une installation de ventilation rencontrés dans un atelier industriel.

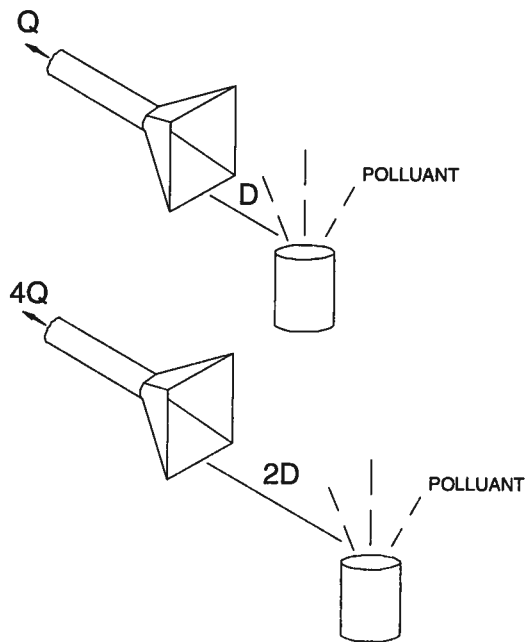
Les composants d'une installation de ventilation locale sont les suivants :

- le capteur;
- les canalisations;



DISPOSITIF DE CAPTAGE ENVELOPPANT

Figure 5.10 - Enceinte de confinement pour l'application de peinture.

Figure 5.11 - Impact de la distance (D) sur le débit (Q) d'aspiration nécessaire pour maintenir la même efficacité de ventilation.

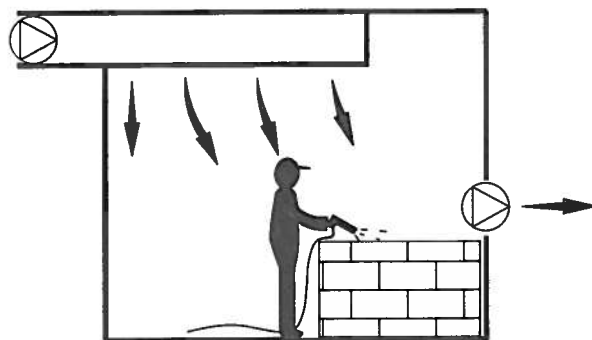


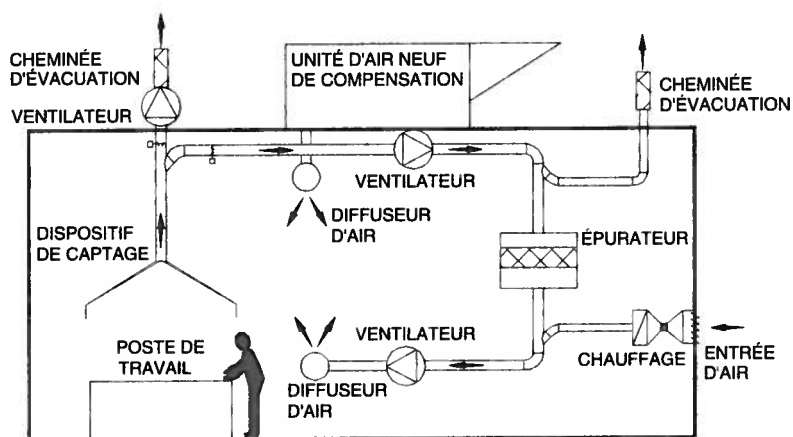
Figure 5.12 - Introduction de l'air de renouvellement.

- le ventilateur;
- l'épurateur;
- la cheminée d'évacuation.

Les caractéristiques de chaque élément doivent être connues afin d'assurer la qualité de l'installation.

● Capteurs

C'est à proximité du capteur que l'air pollué est accéléré, depuis une vitesse presque nulle pour la majorité des situations industrielles, jusqu'à la vitesse d'écoulement requise à l'intérieur des canalisations. La plupart des ouvrages traitant de ventilation industrielle classent les dispositifs de captage en fonction des caractéristiques physiques du capteur [1, 6, 9, 17, 19]. On distingue ainsi trois types de dispositifs de captage : enveloppant, inducteur et récepteur. Le capteur de type enveloppant entoure totalement ou partiellement la source d'émission. Ce type de capteur est indiqué par exemple pour évacuer les émanations des presses flexographiques à séchage par apport



COMPOSANTS D'UN SYSTÈME D'ASPIRATION ET D'APPORT D'AIR NEUF DE COMPENSATION

Figure 5.13 - Principaux éléments d'une installation de ventilation industrielle.

d'air chaud utilisant des encres contenant des solvants très volatils. Dans ce cas, le débit d'évacuation est généralement calculé en fonction du volume d'encre utilisé [31].

Ce type de capteurs comprend également des enceintes fermées, des cabines ouvertes et des cabines fermées qui offrent un degré élevé de confinement. Leur utilisation doit donc être encouragée. L'efficacité de confinement de ces capteurs dépend de la dépression créée à l'intérieur de l'enceinte. La dépression doit être suffisamment élevée pour induire un écoulement d'air de l'extérieur de l'enceinte vers l'intérieur. La vitesse de l'air passant dans les ouvertures doit être de l'ordre de 0,5 m/s à 1 m/s pour empêcher les polluants de s'échapper.

Dans le cas des cabines ouvertes (figure 5.14), utilisées notamment pour la peinture par pulvérisation et la projection d'enduit gélifié (fabrication d'objet en polyester stratifié), l'opérateur est placé en amont de la source d'émission. L'écoulement de l'air doit être aussi uniforme que possible, surtout à proximité de l'opérateur où il existe plus de turbulences.

Les cabines fermées, régulièrement utilisées pour l'application de peinture par pulvérisation, assurent, comparativement aux cabines ouvertes, un meilleur confinement. L'utilisation de ce type de cabine est particulièrement appropriée pour les activités industrielles utilisant des produits chimiques à toxicité élevée et quand la réglementation prévoit une diminution maximale des concentrations ambiantes. La configuration de la cabine ainsi que les dispositifs d'introduction et d'extraction de l'air doivent favoriser un écoulement d'air uniforme (figure 5.15).

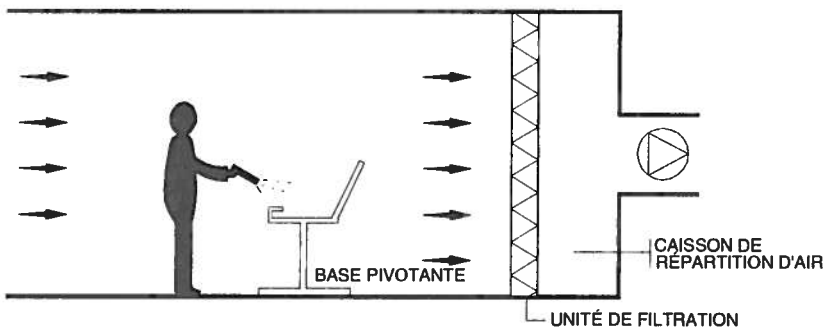


Figure 5.14 – Cabine ouverte de pulvérisation à écoulement horizontal.

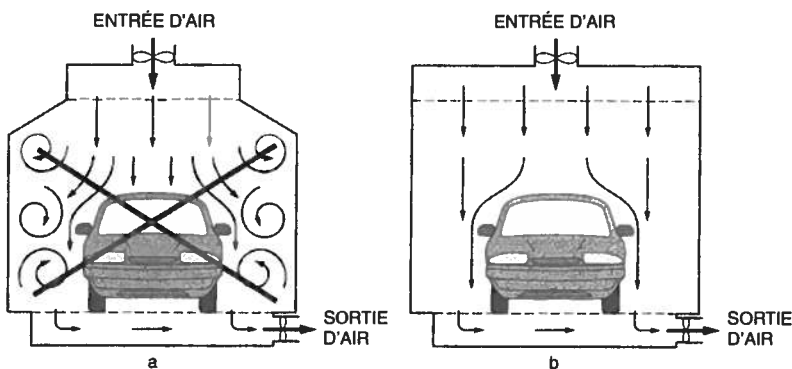


Figure 5.15 - Homogénéité de l'écoulement d'air à l'intérieur d'une cabine de pulvérisation (reproduit avec l'autorisation de l'INRS).

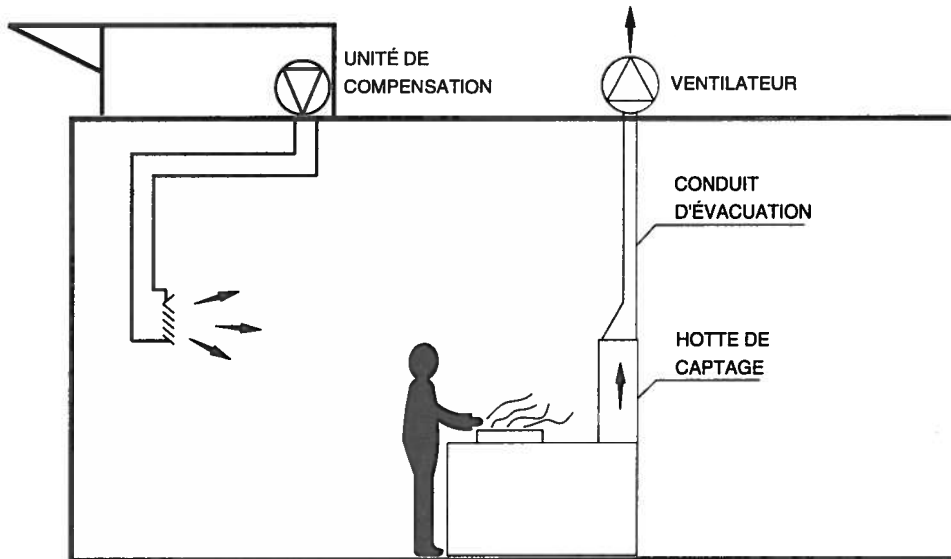


Figure 5.16 - Dispositif de captage inducteur.

Dans les dispositifs de type inducteur (figure 5.16), le capteur est conçu de telle façon qu'il imprime à l'air une vitesse d'aspiration suffisamment élevée afin d'empêcher que les polluants n'atteignent la zone respiratoire du travailleur. L'amplitude de cette vitesse, appelée vitesse de captage (V_c), est fonction du polluant et de ses caractéristiques d'émission (vitesse d'émission, présence de courants d'air perturbateurs, mouvements de l'opérateur).

Plusieurs études ont mis en évidence que le champ de vitesses n'est pas uniforme autour du capteur mais qu'il varie en fonction de la géométrie du capteur et du débit d'aspiration [1, 29-30, 32-38]. La présence de turbulences aux extrémités du capteur diminue l'efficacité du captage. L'ajout d'une collerette ou d'un autre type de parois peut diminuer la baisse d'efficacité liée aux turbulences. La figure 5.17 montre qu'en s'éloignant du capteur, la vitesse de l'air décroît rapidement. Ainsi, dans le cas d'un conduit circulaire, à une distance égale à une fois le diamètre de l'orifice du capteur, la vitesse résiduelle disponible pour entraîner les polluants est approximativement égale à 10 % de la valeur mesurée dans l'orifice. Le capteur doit donc être le plus près possible de la source d'émission pour que le captage des polluants soit le plus efficace. En pratique, ce type de dispositif est recommandé quand la distance entre la source et le capteur ne dépasse pas 60 cm ou 1,5 fois le diamètre de l'ouverture [22]. Le débit d'aspiration est estimé à partir de relations empiriques, développées pour différentes configurations de bouches d'aspiration, qui lient la surface de captage, la distance entre le capteur et le point de capture et la vitesse d'air à induire par le dispositif [1, 9, 39]. La figure 5.18 (bouche isolée sans obstacle proche) montre que pour obtenir une vitesse de captage (V_c) de l'ordre de 0,5 m/s, le débit d'aspiration (Q) d'un capteur dont l'aire (A) d'ouverture est de 0,2 m² et placé à une distance (X) de 0,5 m de la source d'émission devra être de 1,35 m³/s. Les dispositifs de captage inducteurs sont très sensibles aux courants d'air engendrés par la circulation des travailleurs, par des pièces en mouvement et par l'ouverture des portes et des fenêtres. L'utilisation d'écran de part et d'autre du capteur permet de réduire l'effet des courants d'air (figure 5.19). Un courant d'air de 0,3 m/s peut être suffisant pour réduire de 50 % l'efficacité du capteur [7, 17, 40, 41].

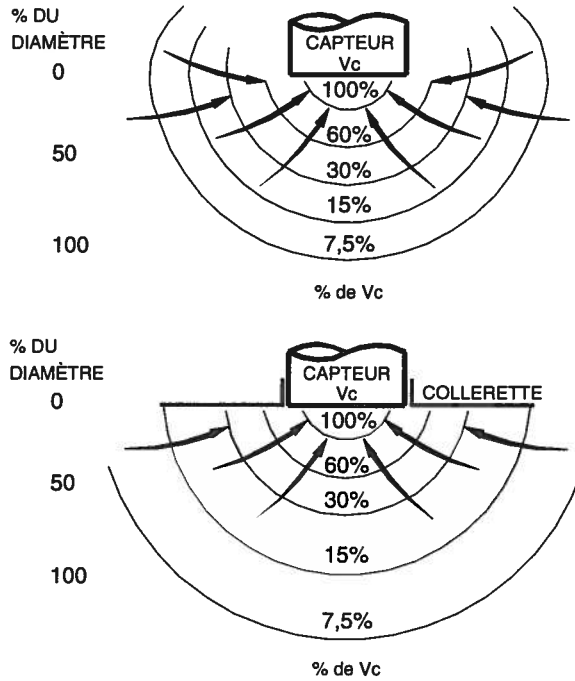


Figure 5.17 - Influence de la géométrie du capteur sur la vitesse de captage.

Lorsque la surface d'émission est importante, comme dans les bassins de dégraissage en phase vapeur, l'utilisation d'un dispositif de captage bilatéral est recommandée (figure 5.20) et le débit d'aspiration total doit être calculé en fonction de la superficie de la surface émettrice [1, 8]. Dans certains cas, l'apport d'un écoulement d'air secondaire peut être utilisé pour favoriser le captage des polluants, réduisant ainsi le débit d'aspiration requis (figure 5.21). La masse d'air transportée par le jet provient principalement de l'air induit par celui-ci, ce qui permet d'entraîner les polluants vers le capteur.

Les capteurs de type récepteur ne sont généralement utilisables que dans le cas où les polluants sont entraînés vers le capteur par le procédé de travail. Contrairement au dispositif inducteur, la performance du dispositif récepteur n'est pas liée à la vitesse de captage. Le principe de captage consiste à intercepter l'air pollué mis en mouvement au niveau du procédé par : convection, induction, la force centrifuge ou des jets d'air [7]. La nature des émissions du procédé à contrôler doit être prise en compte lors de la détermination du débit d'évacuation. Ainsi, un procédé avec dégagement thermique important requiert un débit de captage égal ou supérieur au débit de convection (figure 5.22). Si le débit est inférieur au débit d'émission, une partie des contaminants n'est pas captée et se disperse dans le milieu de travail. En présence d'un procédé froid, le débit d'aspiration est fonction de la vitesse de captage nécessaire pour empêcher la fuite des polluants hors de la zone située entre l'extrémité inférieure du capteur et la surface d'émission.

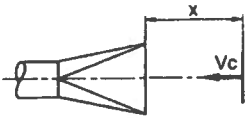
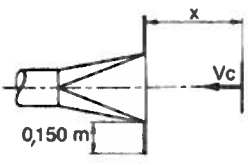
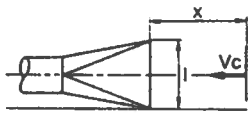
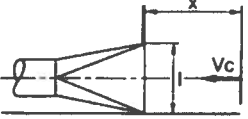

	<p>1. Bouche isolée sans obstacle proche :</p> $Q = (10X^2 + A) V_c$
	<p>2. Bouche isolée munie d'une collerette :</p> $Q = 0,75 (10X^2 + A) V_c$
	<p>3. Bouche reposant sur une surface plane :</p> $Q = (5X^2 + A) V_c$
	<p>4. Bouche avec collerette reposant sur une surface plane :</p> $Q = 0,75 (5X^2 + A) V_c$
	<p>5. Fente reposant sur une surface plane :</p> $Q = 2,8 LXV_c$

Figure 5.18 - Relation entre le débit d'aspiration et la vitesse de l'air devant un dispositif de captage inducteur (reproduit avec l'autorisation de l'INRS).

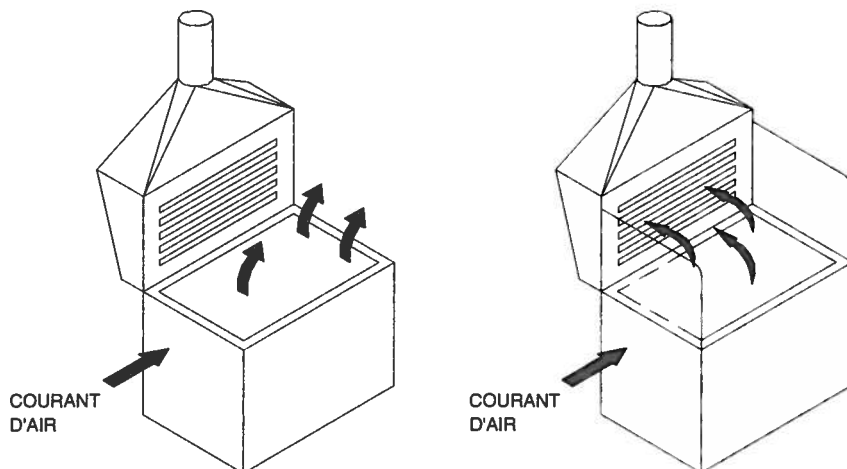


Figure 5.19 - Influence des courants d'air sur l'efficacité du captage.

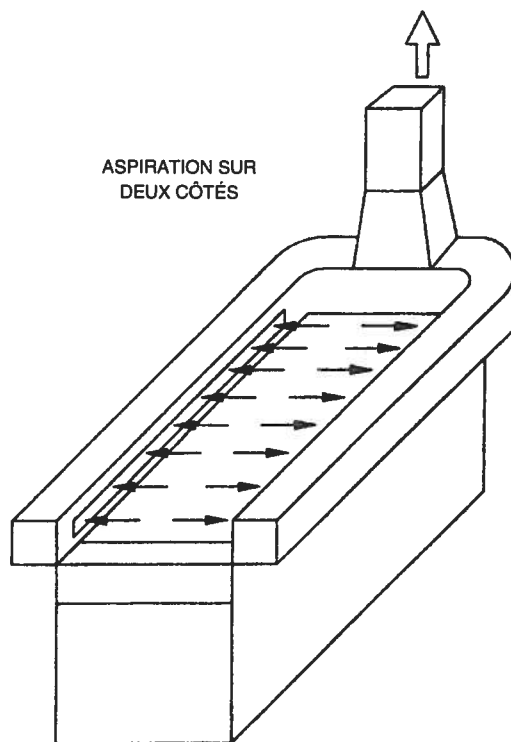


Figure 5.20 - Dispositif de captage bilatéral (reproduit avec l'autorisation de l'INRS).

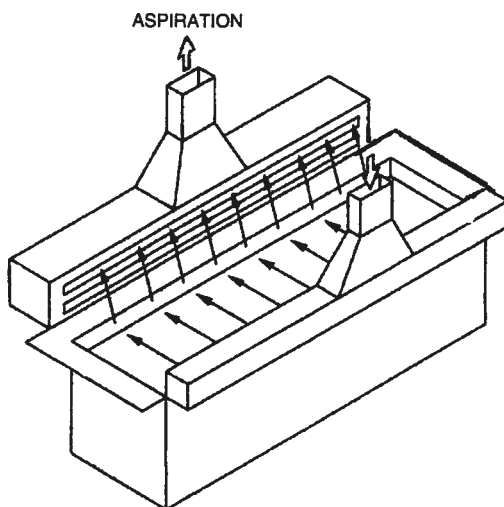


Figure 5.21 - Dispositif de captage par aspiration-soufflage (reproduit avec l'autorisation de l'INRS).

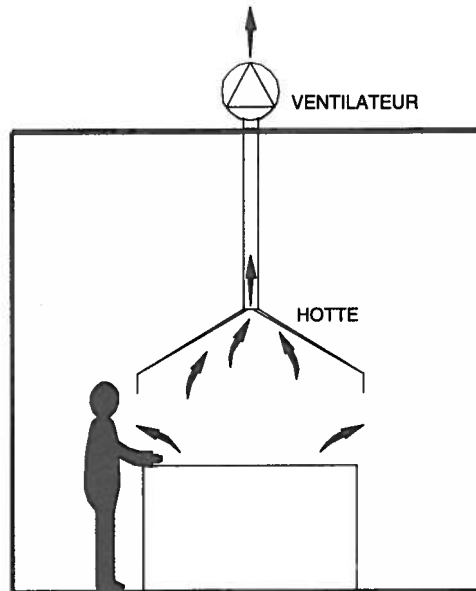


Figure 5.22 - Débordement causé par un débit d'aspiration insuffisant.

• Canalisations

Les canalisations permettent de répartir le débit d'aspiration requis au niveau de chacun des capteurs et assurent le transport des polluants vers l'extérieur. Elles doivent être conçues dans un matériau incombustible et résistant aux pressions d'opération et aux attaques chimiques des produits transportés. Les matériaux le plus souvent utilisés sont l'acier noir, l'acier galvanisé, l'acier inoxydable et le plastique renforcé. Le dimensionnement des canalisations doit être effectué de façon à ce que la vitesse d'écoulement empêche les polluants de se déposer sur les parois, de les obstruer et, dans certains cas, de créer des risques d'incendie. Pour les particules solides, la vitesse d'écoulement est fonction du potentiel de sédimentation des particules à l'intérieur des canalisations. Plus la masse volumique et la dimension des particules sont grandes, plus la vitesse d'écoulement doit être élevée. La vitesse d'écoulement optimale pour les gaz et les vapeurs est établie en fonction des coûts d'installation et de fonctionnement du système de ventilation; la vitesse optimale se situant généralement entre 10 et 15 m/s. À titre comparatif, pour les aérosols solides, les vitesses varient de 10 m/s pour les poussières très fines et légères à 23 m/s pour les poussières lourdes ou humides [1, 6, 9]. On doit éviter d'utiliser une vitesse trop élevée puisque la perte de charge associée au frottement dans la canalisation augmente proportionnellement au carré de la vitesse d'écoulement alors que la consommation énergétique s'accroît proportionnellement au cube de la vitesse. Ainsi, en doublant la vitesse, la perte de charge augmente de quatre fois sa valeur initiale et engendre une consommation énergétique huit fois supérieure [10]. Les canalisations de forme cylindrique permettent un écoulement plus uniforme, ce qui facilite le transport des particules. Elles présentent une résistance à l'écoulement plus faible et offrent également, pour une même épaisseur, une résistance structurale supérieure aux canalisations rectangulaires. Pour réduire la perte de charge créée par

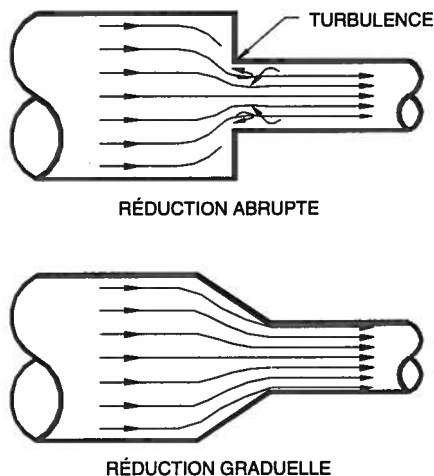


Figure 5.23 - Géométrie des pièces de raccordement.

le réseau de canalisations, il est important d'optimiser leur longueur et d'utiliser des pièces de raccordement (figure 5.23) ne favorisant pas la formation de turbulences excessives, celles-ci ayant pour effet de réduire la vitesse d'écoulement.

• Ventilateurs

L'écoulement de l'air dans le réseau de canalisations est produit par le ventilateur. En créant une dépression dans la canalisation située en amont du ventilateur, la force exercée par la pression atmosphérique ambiante permet à l'air de s'introduire dans le capteur. Ainsi, le ventilateur permet d'accélérer l'air et de maintenir l'écoulement en combattant la résistance à l'écoulement générée par le réseau. Le moteur du ventilateur est alimenté par une source électrique ou pneumatique. Le ventilateur sera installé à l'extérieur ou le plus près de l'extérieur du bâtiment : la dépression aéraulique qui existe dans les canalisations situées en aval du ventilateur permet d'éviter la fuite de polluants qui pourrait survenir en cas de percement ou d'autres dommages dans la canalisation. Utilisé en présence d'atmosphères explosives ou inflammables, le ventilateur doit être conçu dans un matériau présentant un faible potentiel de génération d'étincelles ou de surchauffe entre les pièces en mouvement [1-5, 8, 9]. Il existe deux catégories de ventilateurs : centrifuges (figure 5.24) et axiaux (figure 5.25). Dans les ventilateurs centrifuges, l'air est aspiré parallèlement à l'axe de rotation d'une roue à aubes tournant dans une volute et est rejeté à la périphérie par la force centrifuge suivant un plan perpendiculaire à l'axe de rotation [9]. Ces ventilateurs permettent de développer des pressions statiques élevées et sont mieux adaptés aux réseaux qui présentent des fortes pertes de charge causées notamment par les dispositifs de captage, les canalisations et les systèmes d'épuration. Les ventilateurs centrifuges sont classés en fonction de la forme et de l'inclinaison des pales de la roue. Les ventilateurs centrifuges à pales radiales assurent le transport de l'air vicié puisqu'ils offrent une grande résistance mécanique et sont moins sensibles à l'encrassement. Les unités d'admission en air neuf ou de compensation sont généralement équipées d'un ventilateur à pales courbées vers l'arrière.

Dans les ventilateurs axiaux, l'air s'écoule parallèlement à l'axe de rotation de la roue. La présence d'aubes directionnelles empêche les mouvements de giration de

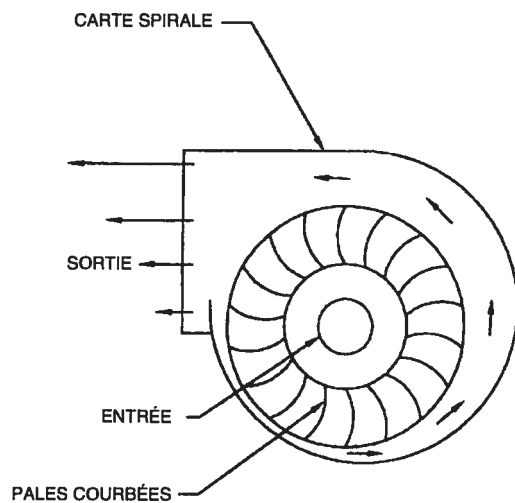


Figure 5.24 - Ventilateur de type centrifuge.

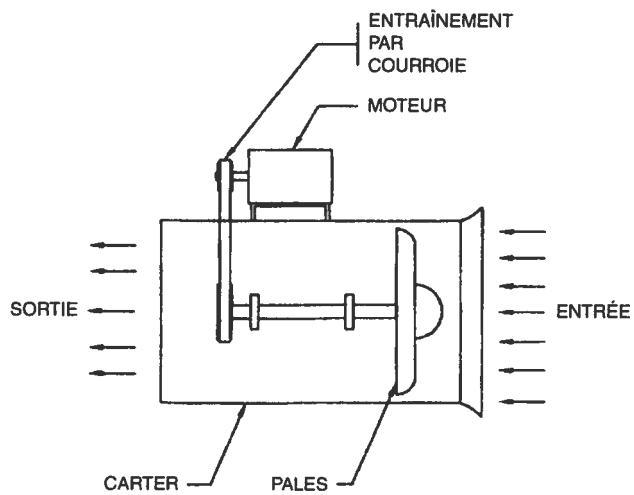


Figure 5.25 - Ventilateur de type axial.

l'air qui réduisent l'efficacité du ventilateur. Ces ventilateurs sont sensibles à l'accroissement de la charge statique et la moindre augmentation de la résistance à l'écoulement fait diminuer le débit de ventilation.

● Épurateurs

Quelle que soit la technique d'épuration de l'air pollué utilisée, il faut vérifier que la concentration des rejets atmosphériques est conforme aux normes environnementales réglementaires. Plusieurs mécanismes existent pour traiter les émissions contenant des composés organiques volatils [21, 42-44] :

- l'oxydation thermique;
- l'oxydation catalytique;
- l'adsorption;
- l'absorption;
- la condensation;
- la biofiltration.

Les épurateurs par oxydation thermique, oxydation catalytique et adsorption sont les plus fréquemment rencontrés.

Les épurateurs par oxydation thermique et catalytique sont utilisés pour l'incinération des émissions contenant des polluants combustibles. La concentration des polluants doit toutefois être plus basse que la limite inférieure d'explosivité. La présence de produits halogénés limite leur utilisation : les sous-produits formés (gaz corrosifs) sont libérés dans l'atmosphère et peuvent occasionner des dommages aux équipements. Le rendement des épurateurs par oxydation thermique dépend principalement de la température, du temps de résidence et de la turbulence dans la chambre de combustion ainsi que de la composition et de la concentration des produits traités. L'efficacité des épurateurs par oxydation catalytique est liée au pourcentage d'oxygène présent lors de la combustion, à la température d'opération, aux caractéristiques du catalyseur et au débit volumique.

L'épuration par adsorption est utilisée pour le traitement des émissions provenant notamment de l'imprimerie, du nettoyage à sec, du dégraissage, de la fabrication d'adhésifs, de l'application de peinture et de la fabrication d'objet en polyester stratifié [44, 45]. Ce procédé consiste à faire circuler l'air pollué dans un lit d'adsorbant (fixe, mobile ou fluidisé). Le charbon activé et les adsorbants synthétiques polymériques sont majoritairement employés. L'adsorption se fait par un mécanisme de condensation qui permet l'attraction et la rétention du gaz ou de la vapeur sur une structure solide poreuse. La quantité de gaz ou de vapeur captée est liée à la facilité de condensation du gaz ou de la vapeur et est directement proportionnelle à l'aire de contact disponible [46]. Lorsque la surface de contact est saturée, l'adsorbant doit être remplacé ou régénéré. La régénération se fait par désorption thermique (vapeur d'eau, air chaud, rayons micro-ondes) du solvant. Dans certaines applications, la désorption s'accompagne d'un procédé de condensation permettant de récupérer le solvant sous forme liquide.

L'air épuré peut être recyclé dans le milieu de travail ce qui permet une récupération énergétique importante, présente un intérêt économique certain, mais comporte également des contraintes et des risques. Le fonctionnement et l'entretien des systèmes d'épuration avec recyclage doivent être rigoureusement surveillés afin d'éviter les défaillances qui pourraient exposer les travailleurs à des polluants à des concentrations dangereuses [1, 10, 18, 47]. La conception et l'utilisation d'un système de recyclage impliquent le respect de certaines règles :

- les contaminants à épurer sont identifiables et leurs concentrations sont inférieures aux valeurs limites d'exposition;
- la toxicité des contaminants à recycler est établie;
- le recyclage d'air épuré est autorisé par la réglementation;

- un apport d'air neuf provenant de l'extérieur est assuré en plus de l'utilisation du système de recyclage;
- une conduite de dérivation vers l'extérieur est prévue en cas de panne du système d'épuration;
- un système de détection permet de relever toute défaillance du dispositif de recyclage;
- un protocole de surveillance et d'entretien périodique est élaboré et appliqué par le personnel.

● Cheminée d'évacuation et prise d'air neuf

La conception d'une cheminée d'évacuation de polluants doit prendre en compte un certain nombre de paramètres. Pour réduire les risques du recyclage, le rejet des polluants doit s'effectuer à une hauteur et une vitesse suffisamment élevées pour éviter tout rabattement du panache au niveau de la prise d'air neuf et toute reprise des polluants à l'intérieur du bâtiment [1, 7]. Le calcul de la distance de sécurité entre la source de rejet atmosphérique et la prise d'air neuf est un exercice complexe prenant en compte plusieurs paramètres : la vitesse et la direction du vent, le degré de stratification de l'atmosphère, le rapport de la vitesse d'évacuation à la vitesse du vent, la hauteur et la géométrie du bâtiment concerné, la formation de zones sous pression positive et négative, les caractéristiques propres aux émissions et la topographie des lieux [48-52].

Des modèles de dispersion atmosphérique permettent d'estimer les concentrations maximales en fonction de la distance sous le vent d'une cheminée ou d'une bouche d'évacuation [53]. Une étude de modélisation en soufflerie peut être également réalisée pour estimer les concentrations maximales à certains emplacements critiques. Cette méthode est généralement préférée lorsque les structures avoisinantes ou la topographie des lieux risquent de perturber les lignes d'écoulement autour du bâtiment.

Un certain nombre de recommandations permettent de réduire les risques de contamination d'une prise d'air par différentes sources polluantes [48-51, 53, 54] :

- éviter les sorties d'évacuation en affleurement de toit ou en façade;
- ne pas placer de prise d'air au niveau du sol ou à proximité de sources polluantes (cheminée, évent sanitaire, tour de refroidissement);
- ne pas placer de prise d'air ni de sortie d'évacuation dans le sillage d'un bâtiment;
- maintenir une vitesse d'évacuation supérieure à 15 m/s à la sortie de la cheminée;
- ne pas utiliser de chapeau de protection contre la pluie à la sortie des cheminées ou tout autre dispositif qui obstrue la libre circulation de l'air;
- éviter la présence d'écran architectural autour des cheminées pouvant perturber la libre circulation de l'air.

■ Air de compensation

En complément à la ventilation locale, un dispositif de compensation remplace de façon contrôlée l'air évacué par les dispositifs de captage. De l'air provenant de l'extérieur est introduit passivement dans le local au moyen de persiennes ou mécaniquement grâce à un système de ventilation. La compensation assure un bon fonctionnement de ces dispositifs en maintenant une pression relativement neutre dans le local. Si l'appel d'air créé par les évacuateurs d'air n'est pas comblé, le débit d'aspiration du dispositif de captage peut diminuer en raison de la forte inertie engendrée par l'étanchéité du bâtiment. La vitesse de captage dans la zone de travail

peut ainsi devenir insuffisante à assurer une bonne protection du travailleur. La compensation évite la surpression d'air sur les portes; difficiles à ouvrir, leur utilisation devient dangereuse [1, 11]. En hiver, la dépression aéraulique créée dans un local peut provoquer un inconfort pour le personnel : des courants d'air froid provenant de l'air pénètrent par les interstices du bâtiment et une réduction de l'effet de cheminée des appareils de chauffage par combustion entraîne une inversion des produits de combustion dans le local.

La compensation contrôlée peut être réalisée grâce à un système de ventilation mécanique (figure 5.13) Celui-ci est constitué d'une prise d'air neuf, d'une unité de traitement pour la filtration, le chauffage et l'humidification de l'air, d'un ventilateur et d'un réseau de canalisations et de diffuseurs qui assurent une bonne distribution de l'air dans l'espace de travail [9-11, 55]. L'emplacement des diffuseurs et les débits d'air introduits sont déterminés précisément : le système de compensation doit être performant sans entraîner d'inconfort pour le personnel. La vitesse d'introduction de l'air doit rester inférieure à 2 m/s et descendre à moins de 1 m/s si l'arrivée d'air est située à proximité des postes de travail. Un logiciel de simulations numériques des écoulements d'air peut faciliter l'évaluation de l'ensemble du système de ventilation (captage et compensation) et la vérification des critères aérauliques liés notamment au confort et à l'efficacité de captage [55, 56]. Les dispositifs de captage de type inducteur étant sensibles aux courants d'air, la vitesse résiduelle d'air induite par le jet provenant du diffuseur d'air de compensation doit rester nettement inférieure à la vitesse de captage requise au poste de travail [55]. Ceci est particulièrement vrai en cas d'utilisation de solvants puisque les vitesses de captage recommandées sont généralement basses. La compensation contrôlée est également utile pour créer la surpression ou la dépression aéraulique d'un local empêchant ainsi la transmission de polluants d'un local à l'autre. L'air introduit par le système de compensation permet aussi de diminuer la concentration de polluants provenant d'émissions fugitives.

■ Mise en service et évaluation périodique

Une évaluation de conformité vérifiera, après la mise en service, que les performances attendues du système de ventilation sont atteintes et que l'installation répond bien aux spécifications du cahier des charges. En France, la réglementation prévoit la constitution d'un dossier d'installation de ventilation comprenant notamment des valeurs de références pour différents paramètres aérauliques [7, 9]. Ces valeurs sont notées et périodiquement contrôlées. En complément, il est recommandé d'effectuer des prélèvements d'air en zone respiratoire afin de vérifier l'exposition du personnel aux polluants.

Les variations des paramètres aérauliques et l'état des composants seront régulièrement contrôlés. Deux techniques permettent d'évaluer une installation : les techniques qualitatives et les techniques quantitatives. Les techniques qualitatives donnent une appréciation générale de la dispersion des polluants et des conditions d'écoulement au voisinage d'un capteur, identifient les problèmes de refoulement ou de fuite dans les canalisations, et contrôlent l'influence des courants d'air ou la présence de turbulences pouvant réduire l'efficacité du captage. La méthodologie consiste à observer le déplacement d'une fumée émise par une source fumigène. Le tube fumigène, le plus souvent utilisé, notamment pour des applications localisées, est un tube en verre d'environ 15 cm de longueur rempli d'une solution d'acide sulfurique gélifiée. L'air est introduit dans le tube à l'aide d'une poire située à l'une des extrémités et mis en contact avec l'acide sulfurique. La réaction entre la vapeur d'eau contenue dans l'air et la matrice à base d'acide sulfurique produit une fumée blanche. Cette fumée est corrosive et des précautions doivent être prises au moment de sa dispersion. Un générateur portable à faible débit dont la fumée est peu inconfortante peut également être utilisé. La fumée blanche provient de la condensation à température ambiante des vapeurs d'alcools chauffés par une source thermique intégrée. Si un volume plus important de fumée est nécessaire, d'autres générateurs

peuvent la produire à partir d'un liquide [57] en utilisant des techniques de vaporisation, de nébulisation et d'atomisation.

Les techniques quantitatives permettent de déterminer certains paramètres aérauliques comme les vitesses de captage aux bouches d'aspiration, les vitesses d'écoulement et les débits d'air dans les canalisations ainsi que certaines pressions relatives entre diverses parties de l'installation. Elles évaluent aussi l'efficacité de captage du dispositif de ventilation. Un anémomètre ou un tube de Pitot mesurent les vitesses à l'intérieur d'un conduit alors que les variations de pression statique sont évaluées par un manomètre ou un tube de Pitot. Cet appareillage doit être vérifié périodiquement (nettoyage, étalonnage) et la méthodologie de prise de mesures doit être conforme aux pratiques établies par les organismes de normalisation [9, 58-60]. La localisation des points de mesures doit être judicieuse, certains éléments du réseau (coudes, tronçons divergents et convergents) pouvant provoquer un écoulement instable ou turbulent (figure 5.26) et entraîner des erreurs de mesure. L'exploration du champ de vitesses est réalisée en plusieurs points de manière à évaluer l'homogénéité de l'écoulement sur toute la surface du conduit. Les cabines ouvertes à ventilation horizontale utilisées pour l'application de peinture ou la mise en œuvre de produits en polyester stratifié seront également vérifiées avec la même technique en testant également les conditions aérauliques dans le plan d'ouverture de la cabine.

La technique de mesure par traçage détermine l'efficacité de captage d'un dispositif de ventilation. Cette efficacité est définie comme le rapport du débit-masse du polluant directement capté au débit-masse du polluant émis dans l'atmosphère [61]. Ce procédé consiste à substituer le polluant réel par un traceur gazeux, ou sous forme d'aérosol, et à simuler le comportement du polluant réel. Pour un polluant gazeux, le traceur sera sélectionné en fonction de sa faible toxicité, de sa facilité de mesure et de sa précision, de sa stabilité chimique et du faible coût d'utilisation du matériel [61, 62]. L'hexafluorure de soufre (SF_6), l'hélium (He), le protoxyde d'azote (N_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2) sont les traceurs généralement utilisés. La technique consiste à injecter le traceur directement dans le capteur puis à mesurer en aval de celui-ci la concentration moyenne du mélange air-traceur (pour connaître la capacité de captage maximale). On injecte ensuite le traceur au point d'émission de la source polluante et on mesure la concentration moyenne du mélange au même endroit que précédemment [61, 63, 64]. Le rapport entre les deux concentrations représente l'efficacité de captage. Pour simuler au mieux l'émission réelle du

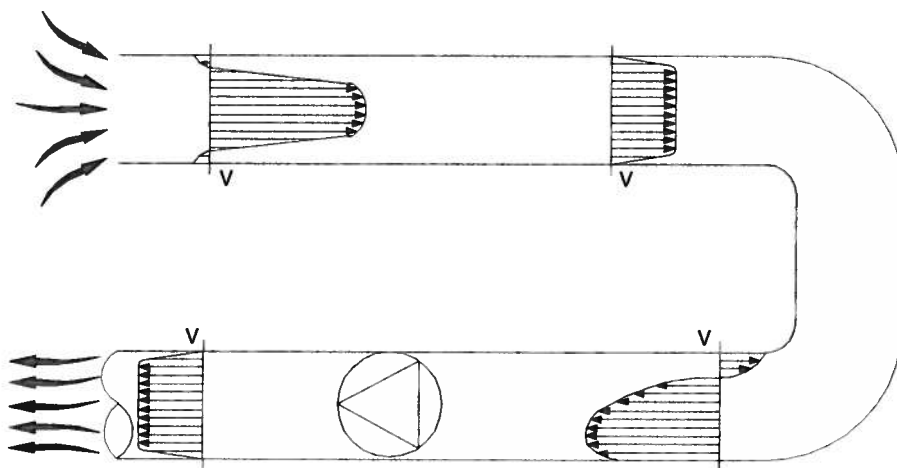


Figure 5.26 - Variation du profil d'écoulement de l'air dans une conduite de ventilation.

polluant, la forme et la disposition de l'émetteur et les caractéristiques d'émission (débit et direction) du traceur doivent se rapprocher de celles de la source réelle. Les prélèvements s'effectuent à une distance assez éloignée du point d'injection afin que le mélange gaz-traceur soit homogène.

Des contrôles périodiques sont prévus par la réglementation qui en spécifie la nature et la fréquence en fonction du type d'installation (avec ou sans recyclage) [7, 9]. Il peut être nécessaire d'effectuer des contrôles supplémentaires en cas de modifications du système (ajout de capteur, augmentation des débits d'aspiration) ou du procédé (nouvelle source polluante, augmentation du débit d'émission).

■ Conclusion

Dans la plupart des procédés industriels utilisant des solvants, la ventilation assure le contrôle de l'exposition des travailleurs et la maîtrise des risques d'incendie. Mais l'abaissement des valeurs limites d'exposition dû à l'amélioration des connaissances relatives à la toxicité des produits chimiques implique le développement de dispositifs de captage encore plus performants. Le concepteur doit donc disposer d'outils lui permettant de mieux caractériser les paramètres liés à l'émission des polluants et d'analyser et de modéliser avec précision les conditions aérauliques dans le voisinage de l'opérateur, particulièrement lorsqu'il évolue dans un environnement mettant en présence des flux d'air d'origines variées.

La simulation numérique des écoulements d'air basée sur la résolution d'équations mathématiques appliquées à la mécanique des fluides offre à cet égard un potentiel intéressant. Elle permet notamment de prédire les caractéristiques aérauliques des flux d'air (direction, vitesses et pressions d'air), de déterminer les concentrations de polluants et les températures ambiantes à différents endroits d'une aire ventilée. Cet outil peut être utilisé dès la phase conceptuelle d'un projet d'installation d'un système de ventilation ou pour mettre en évidence les défaillances d'une installation existante. Cette technique de ventilation prévisionnelle peut également être mise à profit lors de la réalisation d'études au cours desquelles on fait varier les paramètres aérauliques et géométriques (débit, vitesses de captage et de soufflage, direction du flux d'air, dimensions et formes) des composants d'une installation pour en optimiser la performance. Mais ces résultats doivent être validés *in situ* pour en assurer la fiabilité, celle-ci étant largement tributaire de la qualité des données de bases introduites dans le logiciel de simulation.

Par ailleurs, la volonté manifestée par les différents pays de diminuer les émissions de composés organiques volatils (COV) et les engagements formels de réduction pris par ces derniers devraient se traduire par une intensification de la recherche conduisant à la substitution des produits, l'optimisation des procédés de fabrication et l'amélioration de la performance des systèmes d'épuration de rejets atmosphériques.

Bibliographie

1. ACGIH. — *Industrial Ventilation. A Manual of Recommended Practice*. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, 23rd édition, 1998.
2. NFPA. — *NFPA 33, Standard for Spray Application Using Flammable and Combustible Materials*. National Fire Protection Association, Quincy, 2000, 36 p.
3. NFPA. — *NFPA 86, Standard for Ovens and Furnaces*. National Fire Protection Association, Quincy, 1999, 73 p.
4. NFPA. — *NFPA 91, Standard for Exhaust Systems for Air Conveying Vapors, Gases, Mists and Noncombustible Particulate Solids*. National Fire Protection Association, Quincy, 1999, 15 p.

5. NFPA. — *NFPA 34, Standard for Dipping and Coating Processes Using Flammable and Combustible Materials*. National Fire Protection Association, Quincy, 2000, 23 p.
6. Heinsohn R.J. — *Industrial Ventilation. Engineering Principles*. John Wiley & Sons, New York, 1991, 699 p.
7. INRS. — *Guide pratique de ventilation n° 9.1. Cabines d'application par pulvérisation de produits liquides*. Institut national de recherche et de sécurité, Paris, 2000, ED 839, 22 p.
8. ANSI/AIHA. — *Spray Finishing Operations. Safety Code for Design, Construction and Ventilation*. American Industrial Hygiene Association, Fairfax, 1995, Z9.3-1994, 26 p.
9. INRS. — *Guide pratique de ventilation n° 0. Principes généraux de ventilation*. Institut national de recherche et de sécurité, Paris, 1996, ED 695, 36 p.
10. Beaudet M., Lazure L., Ménard L. — *Qualité de l'air en milieu industriel. Guide de ventilation*. CSST/IRSST/AQME/Beaulieu, Montréal, 1998.
11. ASHRAE. — *Ventilation of the Industrial Environment*. In : *HVAC Applications*. American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers Inc. Atlanta, 1999, 28.1-28.24.
12. Andersson I.M., Marttinen K., Niemelä R., Roséen G., Räisänen J., Welling I. — *Contaminant Dispersion Near a Worker in a Uniform Velocity Field*. In : H. Goodfellow, E. Tähti editors, *Proceedings of the Ventilation 1997, 5th International Symposium on Ventilation for Contaminant Control*. The Canadian Environment Industry Association, 1997.
13. Kulmala I., Säämänen A., Enbom S. — *The Effect of Contaminant Source Location on Worker Exposure in the Near-Wake Region*. *Ann. Occup. Hyg.*, 1996, 40, 5, 511-523.
14. Flynn M.R., Ljungqvist B. — *A Review of Wake Effects on Worker Exposure*. *Ann. Occup. Hyg.*, 1995, 39, 2, 211-221.
15. Säämänen A., Kulmala I., Enbom S. — *Control of Exposure Caused by a Source in the Near Wake Region*. *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 1998, 13, 10, 719-725.
16. Streeter V.L., Wylie E.B. — *Fluid Mechanics*. McGraw-Hill, New York, 1979, 562 p.
17. McDermott H.J. — *Handbook of Ventilation for Contaminant Control*. Butterworth-Heinemann, Boston, 1985, 402 p.
18. INRS. — *Guide pratique de ventilation n° 1. L'assainissement de l'air des locaux de travail*. Institut national de recherche et de sécurité, Paris, 1989, ED 657, 197-215.
19. Goodfellow H.D. — *Advanced Design of Ventilation Systems for Contaminant Control*. Elsevier Science Publishers, New York, 1985, 745 p.
20. Burgess W., Ellenbecker M.J., Treitman R.D. — *Ventilation for Control of the Work Environment*. John Wiley & Sons, New York, 1989, 476 p.
21. Bahner M., Kong E., Turner S., Kaplan N. — *An Assessment of Styrene Emission Control Technologies for the FRP and Boat Building Industries*. Research Triangle Institute, Research Triangle Park, NC, USA, 1996, 14 p.
22. Lazure L., Goyer N. — *Contrôle des expositions. Manuel de formation*. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail, Montréal, 1999, 118 p.
23. Zhivov A.M., Nielsen P.V., Riskowski G., Shilkrot E. — *Displacement Ventilation for Industrial Applications*. HPAC Engineering, 2000, 41-50.
24. Zhivov A.M., Shilkrot E.O., Nielsen P.V., Riskoski G.L. — *Displacement Ventilation Design*. In : H. Goodfellow, E. Tähti editors, *Proceedings of the Ventilation 97. 5th International Symposium on Ventilation for Contaminant Control*. The Canadian Environment Industry Association, 1997.
25. Säämänen A., Andersson I.M., Niemelä R., Roséen G. — *Evaluation of a Horizontal Displacement Ventilation System for Styrene Exposure Control*. In : R.T. Hughes, H.D. Goodfellow, G.S. Rajhans editors, *Proceedings of the Ventilation 91. 3rd International Symposium on Ventilation for Contaminant Control*. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Inc., Cincinnati, 1993, 167-169.
26. Lazure L.P. — *Evaluation of a Local Exhaust System Used in the Manufacture of Small Parts Made of Reinforced Plastic*. *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 2000, 15, 9, 681-685.
27. INRS. — *Guide pratique de ventilation n° 3. Mise en œuvre manuelle des polyesters stratifiés*. Institut national de recherche et de sécurité, Paris, 1994, ED 665, 24 p.
28. GPRMC et CEFIC. — *Résines et polyesters insaturés. Guide d'utilisation*. Groupement européen des plastiques renforcés. Matériaux composites et groupe sectoriel des polyesters insaturés du Conseil européen de l'industrie chimique, Bruxelles, 1993, 31 p.

29. ASHRAE. — Industrial Local Exhaust Systems. In : 1999 HVAC Applications. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, 1999, 29.1-29.21.
30. Posokhin V.N., Zhivov A.M. — Principles of Local Exhaust Design. In : H. Goodfellow, E. Tähti editors, *Proceedings of the Ventilation 97. 5th International Symposium on Ventilation for Contaminant Control*. The Canadian Environment Industry Association, 1997.
31. HSE. — Engineering Control for Printing. Control Guidance Sheet for Printers P200. In : *Control of Chemicals in Printing: COSHH Essentials for Printers*. Health and Safety Executive, Suffolk, 2000.
32. Esmen N.A., Weyel D.A., McGuigan F.D. — Aerodynamic Properties of Exhaust Hoods. *Am. Ind. Assoc. J.*, 1986, 47, 8, 448-454.
33. Conroy L.M., Ellenbecker M.J., Flynn M.R. — Prediction and Measurement of Velocity into Flanged Hoods. *Am. Ind. Assoc. J.*, 1988, 49, 5, 226-234.
34. Flynn M.R., Ellenbecker M.J. — Capture Efficiency of Flanged Circular Local Exhaust Hoods. *Ann. Occup. Hyg.*, 1986, 30, 4, 497-513.
35. Saunders C.J., Fletcher B. — Jet Enhanced Local Exhaust Ventilation. *Ann. Occup. Hyg.*, 1993, 37, 1, 15-24.
36. Fletcher B., Johnson A.E. — The Capture Efficiency of Local Exhaust Ventilation Hoods and the Role of Capture Velocity. In : H. Goodfellow editor, *Proceedings of the Ventilation'85. 1st International Symposium on Ventilation for Contaminant Control*. Chemical Engineering Monographs 24, Elsevier Science Publishers, Toronto, 1986, 369-390.
37. Kulmala I. — Air Flow Field Near a Welding Exhaust Hood. *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 1997, 12, 2, 101-104.
38. Waltz A. — Capture Efficiency of Industrial Local Extract Systems. Measurement, Modelling and Results. In : R. Niemelä, J. Railio, E. Sundquist, E. Tähti editors, *Proceedings of the Ventilation 2000. 6th International Symposium on Ventilation for Contaminant Control*, 2000, 142-146.
39. Vali Y. — A New Empirical Capture Velocity Formulae for the Design and the Assessment of Local Exhaust Ventilation System. In : R. Niemelä, J. Railio, E. Sundquist, E. Tähti editors, *Proceedings of the Ventilation 2000. 6th International Symposium on Ventilation for Contaminant Control*, 2000, 151-152.
40. Conroy L.M., Iyiegbuniwe E.A. — Characterization of Industrial Crossdrafts and Their Effect on Hood Capture Efficiency. In : R. Niemelä, J. Railio, E. Sundquist, E. Tähti editors, *Proceedings of the Ventilation 2000. 6th International Symposium on Ventilation for Contaminant Control*, 2000, 139-141.
41. Chen Y.K., Huang R.F., Chen C.W. — Capture Envelope of an Exhausted Opening Under Cross Draft. A Numerical Approach. In : R. Niemelä, J. Railio, E. Sundquist, E. Tähti editors, *Proceedings of the Ventilation 2000. 6th International Symposium on Ventilation for Contaminant Control*, 2000, 147-149.
42. ESIG. — *ESIG and Industry*. European Solvent Industry Group, www.esig.org, 2001.
43. Carver M., Hutchinson E. — VOC Emissions and Control : A UK Perspective. *Pharmaceutical Engineering*, november/december 1995, 65-71.
44. EPA. — *Air Pollution Fact Sheets*. United States Environmental Protection Agency, www.epa.gov, 2001.
45. ASHRAE. — Industrial Gas Cleaning and Air Pollution Control. In : 2000 HVAC Systems and Equipment. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, 2000, 25.1-25.31.
46. Peavy H.S., Rowe D.R., Tchobanoglous G. — Environmental Engineering. McGraw-Hill Company, New York, 1985, 677 p.
47. ANSI/AIHA. — *American National Standard for Recirculation of Air from Industrial Process Exhaust Systems*. ANSI/AIHA Z9.7-1998, American Industrial Hygiene Association, Fairfax, 1998, 6 p.
48. ASHRAE. — Airflow Around Buildings. In : 2001 Fundamentals. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers inc. Atlanta, 2001, 16.1-16.12.
49. Stathopoulos T., Lazure L., Saathoff P. — *Tracer Gas Investigation of Building Exhaust in an Urban Environment*. Rapport de recherche R-213, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail, Montréal, 1999, 98 p.

50. Rock B.A., Moylan K.A. — Placement of Ventilation Air Intakes for Improved IAQ. *ASHRAE Transactions*, 1999, 105, 1.
51. Petersen R.L. — Stack Heights, Air Intake Locations, and Indoor Air Quality. In : R.T. Hughes, H.D. Goodfellow, G.S. Rajhans editors, *Proceedings of the Ventilation 91. 3rd International Symposium on Ventilation for Contaminant Control*. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Inc., Cincinnati, 1993, 333-341.
- 52] Wilson D.J., Fabris I., Ackerman M.Y. — Measuring Building Effects on Laboratory Exhaust Stack Design. *ASHRAE Transactions*, 1998, 104, 2.
53. ASHRAE. — Building Air Intake and Exhaust Design. In : *1999 HVAC Applications*. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers inc. Atlanta, 1999, 43, 1-43.10.
54. Petersen R.L., Carter J.J., Rattcliff M.A. — Influence of Architectural Screens on Rooftop Concentrations Due to Effluent from Short Stacks. *ASHRAE Transactions*, 1999, 105, 2.
55. INRS. — *Fiche pratique de sécurité. La compensation contrôlée d'une installation de ventilation*. Institut national de recherche et de sécurité, Paris, 2000, ED86, 4 p.
56. Fontaine J.R., Rapp R. — *Systèmes de compensation d'air*. Institut national de recherche et de sécurité. *Cahiers de Notes Documentaires. Hygiène et sécurité du travail*, Paris, 1999, 31-47.
57. Maynard A., Thompson J., Cain J.R., Rajan B. — Air Movement Visualization in the Workplace. Current Methods and New Approaches. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 2000, 61, 51-55.
58. AFNOR. — *NF X 10-112. Mesure du débit des fluides dans les conduites fermées, méthode d'exploration du champ des vitesses pour des écoulements réguliers au moyen de tubes de Pitot doubles*. Association française de normalisation, Paris, 1977, 47 p.
59. ASHRAE. — *ANSI/ASHRAE 111-1988. Practices for Measurement, Testing, and Balancing of Heating, Ventilation, Air-Conditioning, and Refrigeration Systems*. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers Inc., Atlanta, 1988.
60. AMCA. — *AMCA Fan Application Manual, Part 3. A Guide to the Measurement of Fan System Performance in the Field*. Air Movement and Control Association Inc. Arlington Heights, 1976.
61. AFNOR. — *NF X 43-260. Mesure de l'efficacité de captage et contrôle différentiel d'un système d'assainissement*. Association française de normalisation, Paris, 1987, 47 p.
62. Niemelä R., Lefevre A., Muller J.P., Aubertin G. — Comparison of Three Tracer Gases for Determining Ventilation Effectiveness and Capture Efficiency. *Ann. Occup. Hyg.*, 1991, 35, 4, 405-417.
63. Bémer D., Dessagne J.M., Aubertin G. — *Traçage à l'hélium. Mise au point d'une méthode de mesure du débit d'émission d'une source gazeuse*. Institut national de recherche et de sécurité, *Cahiers de Notes Documentaires. Hygiène et Sécurité du Travail*, Paris, 1995, 509-518.
64. Hampl V., Niemelä R., Shulman S., Bartley D.L. — Use of Tracer Gas Technique for Industrial Exhaust Hood Efficiency Evaluation. Where to sample?. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1986, 47, 5, 281-287.

Annexe

Annexe

Réglementation sur la ventilation industrielle

■ Au Québec

Au Québec, le Règlement sur la santé et la sécurité du travail traite de certains aspects de la ventilation industrielle¹. Ces aspects concernent le captage à la source d'émissions ponctuelles, les niveaux de ventilation naturelle ou mécanique requis dans un établissement selon sa classification, les contraintes relatives à la recirculation de certains contaminants après filtration et les limites de concentration de contaminants chimiques permises.

Le Code national du bâtiment (1995) aborde quelques notions générales de ventilation industrielle et notamment l'obligation d'éviter la contamination des aires de travail proches des bâtiments industriels².

Le Règlement sur la santé et la sécurité du travail spécifie aussi que tout poste de travail doit être ventilé par des moyens mécaniques ou naturels afin de respecter les valeurs de concentration des contaminants chimiques mentionnés à l'annexe I du règlement. Il oblige également à capter à la source toutes les émissions provenant d'une source ponctuelle de contaminants à un poste de travail fixe.

L'annexe III de ce règlement précise aussi le niveau minimal de ventilation recommandé (nombre de changements d'air frais par heure) selon la classification et l'occupation de l'établissement, ou d'une de ses parties, et rappelle que les systèmes doivent être en parfait état de fonctionnement. Le règlement souligne la nécessité de ventiler par des moyens mécaniques ou naturels et fixe les caractéristiques des systèmes de ventilation mécanique. Ces systèmes doivent répondre aux normes suivantes :

- être conçus selon les règles de l'art;
- avoir des conduits servant uniquement au transport de l'air contaminé;
- l'emplacement des prises d'air doit éviter la réintroduction des contaminants;

1. Gouvernement du Québec. *Règlement sur la santé et la sécurité au travail*, décret 885-2001, Éditeur officiel du Québec, 2001.

2. CNRC-NRC. *Code national du bâtiment*. Conseil national de recherches du Canada, Ottawa, 1995.

- être pourvus de systèmes d'arrêt reliés au système d'alarme;
- être munis d'interrupteurs;
- être inspectés et réglés au moins une fois par an.

Dans le cas d'un poste de travail fixe, s'il existe une source d'émission ponctuelle de contaminant, une ventilation d'extraction locale doit être installée au niveau de la source.

Le Code national du bâtiment exige que les contaminants soient captés à la source et que leur concentration n'atteigne jamais des valeurs supérieures aux valeurs spécifiées dans l'*Industrial Ventilation Manual* publié par l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Il spécifie également que les installations de ventilation ne doivent en aucun cas contaminer les locaux contigus et il énumère certaines règles de conception et d'installation des systèmes.

La recirculation totale ou partielle de l'air évacué et filtré est interdite lorsque le contaminant en cause est noté à l'annexe I du Règlement sur la santé et la sécurité du travail ou lorsque qu'il existe une valeur plafond. Par mesure de sécurité, en raison des graves conséquences qu'entraîne la présence de substances cancérogènes dans le milieu de travail, leur recirculation est interdite. Les substances à valeur plafond ont, elles, un effet aigu d'irritation ou de sensibilisation. Un contrôle continu est nécessaire pour s'assurer que cette valeur n'est jamais dépassée.

L'air vicié doit être remplacé par de l'air neuf non contaminé.

Un travailleur ne doit jamais être exposé à un poste de travail à des concentrations de contaminants dépassant les valeurs limites d'exposition moyenne pondérée (VEMP) pour des périodes de 8 heures ou les valeurs limites d'exposition de courte durée (VECD) pour des périodes de 15 minutes. Lorsque ces normes ne sont pas respectées, des modifications doivent être apportées au système de captage et une protection individuelle du travailleur doit être instaurée. Le non-respect de ces normes nécessite des modifications au système de captage et, en dernier recours, la protection individuelle des travailleurs.

■ En France¹

● Réglementation aération-assainissement applicable dans les locaux de travail

La qualité de l'air dans les locaux de travail est une préoccupation des industriels, des pouvoirs publics chargés de faire appliquer la réglementation en la matière, du Code du travail et de l'Institution prévention qui par son rôle d'assureur apporte conseil et assistance aux entreprises.

Les entreprises spécialisées dans les systèmes de ventilation sont également parties prenante dans l'atteinte des objectifs d'assainissement de l'air en milieu de travail et cela à tous les stades (fabrication du matériel, conception, installation, mise en service, exploitation et contrôle).

La réglementation fixe les principes d'aération et d'assainissement des locaux fermés et de tous les lieux présentant un risque lié à l'atmosphère où le personnel peut intervenir : l'air respiré aux postes de travail ne doit pas entraîner, à court ou à long terme, de troubles ou d'atteintes pathologiques, ni d'élévations exagérées de la température, d'odeurs désagréables et de condensations.

Deux décrets publiés en 1984, deux arrêtés de 1987 et une circulaire de 1985 constituent les textes de base de cette réglementation. Les décrets ont été intégrés

1. Texte préparé par J.-M. Dessagne, département Ingénierie des procédés, INRS, Vandoeuvre.

depuis au Code du travail (articles R. 232-5 à R. 232-5-14 et R. 235-2-4 à R. 235-2-8). Leur champ d'application concerne tous les établissements assujettis à ce code, et notamment les établissements industriels, commerciaux et agricoles.

Cette réglementation repose sur cinq principes fondamentaux :

- la fixation d'objectifs quant au niveau de salubrité de l'air;
- la définition d'obligations minimales destinées à assurer ces objectifs : volumes d'air ou débits d'air neuf minimaux, captage à la source, limitation et contrôle du recyclage, etc.;
- l'intégration de ces objectifs et de ces obligations dès la conception des nouvelles constructions (principe de prévention intégrée);
- l'obligation d'informer l'ensemble des partenaires intéressés des caractéristiques de l'installation sous la forme d'un dossier à jour accessible;
- la mise en place de contrôles : autocontrôle concernant le chef d'entreprise et contrôles à la demande de l'inspecteur du travail.

Le respect de concentrations limites en polluants est implicite pour les locaux dans lesquels la pollution est liée à la seule présence humaine (1 000 ppm CO₂). Il est explicite pour les autres locaux. Des valeurs limites indicatives existent pour de très nombreuses substances, une dizaine étant réglementaire. Ces valeurs s'expriment en terme de concentrations dans l'atmosphère, la seule voie de pénétration des substances dangereuses envisagée étant la voie respiratoire. Deux types de valeurs ont été retenus :

- des valeurs limites d'exposition à court terme (VLE) dont le respect permet d'éviter le risque d'effets toxiques immédiats ou à court terme; la VLE est une valeur plafond mesurée sur une durée maximale de 15 minutes;
- des valeurs limites de moyenne d'exposition (VME) destinées à protéger les travailleurs des effets à terme et mesurées ou estimées sur une durée de 8 heures.

Pour les gaz et les vapeurs, elles sont exprimées en millièmes en volume (ppm) et en mg · m⁻³. Pour le toluène par exemple, les valeurs (réglementaires) sont respectivement de 100 et 375 pour la VME.

En présence d'une source polluante, l'article R. 232-5-7 précise les objectifs à atteindre par ordre de priorité :

- suppression des émissions de substances insalubres, gênantes ou dangereuses par l'utilisation de nouvelles techniques de production;
- captage au plus près des sources d'émission et le plus efficacement possible;
- dilution et évacuation des polluants résiduels par la ventilation générale.

Les débits sont déterminés en fonction de la nature et de la quantité de polluant émis de façon à respecter les objectifs de concentrations. On doit également tenir compte des limites inférieures d'explosivité des substances inflammables.

Le système d'entrée d'air qui va compenser l'air extrait par les dispositifs de captage ou par l'installation de ventilation générale ne doit pas diminuer les performances de captage ni occasionner de gêne due aux courants d'air pour les occupants. L'air neuf doit provenir de l'extérieur, hors des sources de pollution.

Enfin, le recyclage de l'air d'un local pollué vers un autre local où la pollution est de même nature doit répondre à des conditions restrictives : identification de tous les polluants émis et connaissance de leurs caractéristiques, épuration efficace, mise en place de dispositifs de détection de dysfonctionnement des épurateurs et arrêt possible du recyclage en dehors des périodes de chauffage ou de climatisation.

Dans ces textes, le législateur fait apparaître deux niveaux de responsabilité :

- celle du maître d'ouvrage qui a construit ou aménagé le bâtiment : il doit mettre à la disposition de l'utilisateur ultérieur des locaux les moyens techniques nécessaires et lui fournir une notice d'instruction avec un descriptif de l'installation et des informations en permettant le contrôle et l'entretien;

- celle du chef d'entreprise : il doit respecter les règles destinées à assurer des conditions d'hygiène et de sécurité satisfaisantes pour le personnel, vérifier que les caractéristiques de l'installation de ventilation sont adaptées à l'activité du local, maintenir l'installation en bon état de fonctionnement et en assurer régulièrement le contrôle; il doit établir, puis tenir à jour le dossier d'installation comprenant, d'une part, des valeurs de référence caractérisant l'installation par ses paramètres initiaux, réputés satisfaisants et, d'autre part, les consignes d'utilisation qui sont un guide de maintenance et un recueil des résultats de contrôles périodiques.

● Réglementation COV vis-à-vis de l'environnement

La réduction des émissions de composés organiques volatils (COV) dans l'industrie est un sujet d'actualité en raison de la parution de l'arrêté du 29 mai 2000, modifiant l'arrêté du 2 février 1998, fixant de nouvelles valeurs limites d'émissions (VLE)¹ canalisées et diffuses pour les sources fixes. La date de mise en conformité est fixée au 30 octobre 2005.

La France s'est engagée, à travers le protocole de Göteborg signé en 1999, à réduire ses émissions de COV non méthanique de 2 300 kt en 1998 à 1 100 kt en 2010 (tous secteurs confondus : industrie, transports, agriculture...). C'est pourquoi des efforts importants doivent être faits dans les différents secteurs émetteurs.

En France, les émissions de COV dans le secteur de l'industrie représentent environ 25 % des émissions totales, la source principale de pollution étant les transports (44 %). La part des émissions liées aux sources fixes étant importante, il faudra les réduire significativement pour atteindre l'objectif fixé à l'horizon 2010.

Le 11 mars 1999 est parue la directive européenne 1999/13/CE, relative à la réduction des émissions de COV dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations industrielles. Cette directive fixe des seuils d'émissions canalisées et diffuses pour vingt secteurs d'activités utilisant des solvants (imprimerie, revêtement de surface, imprégnation du bois, nettoyage de surface...). Elle doit permettre une réduction de 57 %, en France, des émissions des sources fixes entre 1997 et 2010.

Cette directive a été transcrite en droit français par l'arrêté du 29 mai 2000, paru au Journal officiel le 13 août 2000 et modifiant l'arrêté du 2 février 1998, relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation. Dorénavant, quand on parle de l'arrêté du 2 février 1998, il faut comprendre l'arrêté du 2 février 1998 modifié.

S'il existait dans l'ancien arrêté une valeur globale de VLE canalisée à respecter (150 mg/Nm³ équivalent méthane), ce n'est plus le cas actuellement et suivant les secteurs et les seuils de consommation de solvants, les industriels doivent s'engager avant le 30 octobre 2005 à respecter des VLE canalisées et diffuses.

Si les petites entreprises et les petites installations n'étaient jusqu'à présent pas concernées par cet arrêté, ce n'est plus le cas aujourd'hui. Et les techniques permettant de traiter les effluents des grandes installations chargés en COV ne sont pas obligatoirement transposables à de petites installations ou à des coûts non négligeables.

1. Bien que le sigle soit identique, le E concerne ici l'émission et non l'exposition.

6

La protection respiratoire

par J. Lara, M. Vennes, S. Smith

Les réglementations ou les recommandations sur la santé et la sécurité du travail fixent des valeurs limites d'exposition pour les contaminants. Lorsque leur concentration sous forme de gaz, de vapeurs ou d'aérosols dépasse ces valeurs limites, un risque d'altération de la santé existe, voire même un danger immédiat pour la vie ou la santé. Si le contrôle à la source est impossible parce que ces mesures exigent un délai d'application ou qu'elles ne peuvent être mises en place, ou encore qu'elles ne parviennent pas à ramener les niveaux de contamination sous les valeurs acceptables, l'usage des appareils de protection respiratoire (ou respirateurs¹) est alors nécessaire [1-5]. Nous présentons dans ce chapitre les principaux appareils avec leurs limites d'utilisation et leurs critères de sélection (*cf. organigramme, p. 166*). Pour que le choix et l'utilisation des appareils de protection respiratoire soient efficaces, un plan (ou programme) doit être mis en place qui comprend la formation du personnel et des essais d'ajustement. Les appareils doivent être approuvés par des organismes accrédités, nous décrivons donc les systèmes d'agrément européen et américain et les normes et les règlements s'y rapportant.

Cet ouvrage traite des solvants; nous présentons néanmoins dans ce chapitre la protection respiratoire dans son ensemble. Des exemples plus spécifiques aux solvants seront décrits tout au long de celui-ci. Nous renvoyons le lecteur à la bibliographie pour d'autres informations complémentaires.

■ Normes et règlements

Aux États-Unis, l'agrément des appareils de protection respiratoire utilisés en milieu de travail est réglementé par le 42 CFR, partie 84 (*Code of Federal Regulations*) [6]. L'utilisation, le programme de formation et la sélection de ces appareils sont fixés par la norme 29 CFR, parties 1910 et 1926 de l'Occupational Safety and Health Administration (OSHA) [7]. La conformité aux normes des appareils est vérifiée par le National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Cet agrément est

1. Appareil utilisé pour protéger un individu confronté à un risque d'altération de sa santé par l'inhalation d'un air contaminé par des gaz, des vapeurs, des aérosols ou par manque d'oxygène.

accordé par le NIOSH pour un appareil dans son ensemble, aucune modification ni interchangeabilité des pièces n'étant acceptée. Une partie de cette réglementation a été reprise pour établir la réglementation de certaines provinces canadiennes, les équipements utilisés provenant généralement des États-Unis. La réglementation québécoise (RSST) [3], par exemple, renvoie à une liste d'équipements de protection respiratoire issue de celle approuvée par le NIOSH. Il existe des normes aux États-Unis (ANSI Z88.2-1992) [8] et au Canada (CSA Z94.4-93) [9] concernant la sélection, la description et l'utilisation des appareils de protection respiratoire.

L'Union européenne a établi des normes communes permettant la libre circulation des équipements sur son territoire. La directive 89/686/CEE du 21 décembre 1989 fixe les conditions de conception, de mise sur le marché et de libre circulation des équipements de protection individuelle (EPI) parmi les états membres [10]. Cette directive précise également les exigences en matière d'efficacité, de confort, d'ergonomie et d'innocuité des équipements de protection respiratoire et fixe les procédures de certification. La directive 89/656/CEE du 30 novembre 1989, quant à elle, concerne l'utilisation de ces équipements et précise les obligations des employeurs en ce qui concerne l'évaluation du risque, la sélection des EPI et leur entretien, et la formation des travailleurs à leur utilisation [11]. L'agrément des appareils de protection respiratoire se fait par des organismes reconnus par les pays membres de l'Union européenne selon les normes en vigueur. Celles-ci sont issues des travaux du comité technique 79 (CEN/TC 79) et concernent, pour la plupart, les exigences, les essais et le marquage des différents types d'appareils et des filtres [12-42]. Il existe également des normes pour les raccords, les filetages, l'air comprimé de même que pour les définitions, la classification et la nomenclature des composants [43-53]. L'agrément des appareils à pression négative se fait par partie d'équipement, ce qui permet l'interchangeabilité des pièces entre différents appareils. Le tableau 6.1 compare les normes européennes avec la réglementation américaine pour les différents types d'appareils. Les règlements et les normes (appelés réglementation, pour simplifier, dans ce texte) étant en constante évolution, les informations présentées ici ne sauraient bien sûr être exhaustives.

Tableau 6.1 – Comparaison des normes et des équipements de protection respiratoire selon les réglementations européenne et américaine

Type	Europe	États-Unis (42 CFR, partie 84 (6))
Masques complets	EN 136 [17]	Sections I, K, L
Demi-masques et quart de masques	EN 140 [21]	
Cartouches chimiques à pression négative	EN 141 [22]	Section L
Boîtiers filtrants à pression négative		Section I
Contaminants à faible point d'ébullition	EN 371 [35]	
Contaminants spécifiques	EN 372 [36]	Section N
Appareils d'évacuation	EN 403 [40]	Section I
Filtres à particules jetables	EN 149 [29]	Section K
Filtres	EN 143 [24]	
Filtres à haute efficacité		
Appareils de protection respiratoire motorisés avec casque et cagoule	EN 12941 [15]	Section KK
Appareils de protection respiratoire motorisés avec masque	EN 12942 [16]	

■ Description des appareils de protection respiratoire

La connaissance des principaux appareils de protection respiratoire (tableau 6.2) et des limites de leur utilisation permet de choisir celui qui sera le plus approprié à une situation de travail donnée et aux risques qu'elle peut entraîner. Ces appareils fonctionnent selon deux grands principes :

- l'épuration d'air : l'air est nettoyé de ses contaminants en passant par un élément filtrant; ces appareils ne peuvent être utilisés dans des atmosphères présentant un danger immédiat pour la vie ou la santé (DIVS, cf. encadré) ou appauvries en oxygène;
- l'approvisionnement d'air : de l'air neuf est fourni à l'utilisateur par des conduits d'adduction d'air ou des bonbonnes.

Danger immédiat pour la vie ou la santé

Condition dans tout lieu, espace ou zone de travail où l'on retrouve une atmosphère dangereuse qui, respirée, peut entraîner la mort d'une personne non munie d'un appareil de protection respiratoire approprié, avoir, sur sa santé, des effets immédiats et irréversibles ou provoquer chez elle une incapacité de travail. On considère qu'il y a un DIVS (IDLH : *Immediately Dangerous to Life or Health*) chaque fois qu'on est en présence d'une ou de plusieurs des conditions suivantes :

- un contaminant connu à une concentration égale ou supérieure à une concentration constituant un DIVS;
- un contaminant connu à une concentration inconnue, mais potentiellement toxique;
- un contaminant inconnu;
- une insuffisance d'oxygène;
- un espace clos;
- une concentration de contaminants égale ou supérieure à la limite inférieure d'explosivité;
- la lutte contre un incendie.

Les concentrations constituant un DIVS se retrouvent sous l'appellation IDLH dans le *Pocket Guide to Chemical Hazards* publié par le NIOSH. Dans la dernière édition de son guide de poche sur les contaminants chimiques, le NIOSH explique que les concentrations IDLH ont été établies pour être certain que les travailleurs puissent s'échapper sans effets irréversibles sur leur santé en cas d'exposition à des contaminants à la suite d'un bris de l'équipement de protection respiratoire. Les concentrations IDLH des contaminants chimiques sont établies, en tenant compte d'une marge de sécurité, à partir des effets pouvant se produire lors d'une exposition de 30 minutes. Toutefois, cette période de 30 minutes n'implique en aucune façon que le travailleur puisse rester dans le milieu contaminé plus que le temps nécessaire à l'évacuation. Donc, le NIOSH définit une condition d'exposition de type IDLH comme une condition qui présente un risque d'exposition à des contaminants dans l'air susceptibles de causer des effets défavorables, irréversibles, immédiats ou retardés sur la santé, de causer la mort ou encore d'empêcher l'évacuation d'un tel environnement.

● Appareils à épuration d'air (appareils filtrants)

Ces appareils filtrent mécaniquement ou chimiquement l'air ambiant contaminé. Ils sont généralement constitués d'une pièce faciale qui enveloppe de manière

Tableau 6.2 – Principaux appareils de protection respiratoire

<i>Appareils de protection respiratoire à épuration d'air ou appareils filtrants</i>	À filtres à particules, non motorisés (à ventilation libre). À cartouches chimiques, non motorisés. À boîtier filtrant, non motorisés. À filtres à particules, à cartouches chimiques ou à boîtier filtrant, motorisés (ventilation assistée).
<i>Appareils de protection respiratoire à approvisionnement d'air ou appareils isolants</i>	À adduction d'air : – à conduit d'adduction d'air : à la demande, à débit continu ou à surpression; – pour le nettoyage au jet abrasif; – à tuyau flexible (à air libre) : avec soufflante ou sans soufflante. Autonomes : – à circuit ouvert : à la demande, à débit continu ou à surpression; – à circuit fermé : à réservoir d'oxygène comprimé ou à production chimique d'oxygène. Association d'un système à conduit d'air et autonome.

plus ou moins large les voies respiratoires. Chaque respiration de l'utilisateur fait passer l'air à l'intérieur du filtre ou de la cartouche¹ qui retient les contaminants dans le matériau filtrant. L'air doit donc traverser cet élément pour être purifié. Le mode de fonctionnement des appareils à épuration d'air étant à pression négative, l'air ambiant peut en cas de mauvais ajustement passer sur les bords de la pièce faciale. L'utilisateur respire alors des contaminants. Cela se produit également quand l'air passe par des soupapes brisées, quand la membrane phonique ou tout autre élément est endommagé. L'étanchéité du masque peut être diminuée par la présence d'une barbe, de pilosité sur le visage ou de lunettes. L'appareil doit donc être correctement ajusté sur le visage en formant un joint étanche et être en parfait état de marche.

Limites d'utilisation

Les appareils à épuration d'air ne peuvent être utilisés dans des environnements constituant un danger immédiat pour la vie ou pour la santé (DIVS) ou lorsque la concentration en oxygène est inférieure à la concentration minimum acceptable. Il est spécifié dans les normes européennes que la concentration en volume d'oxygène ne doit pas être inférieure à 16 % alors qu'elle est fixée à 19,5 % dans la réglementation américaine. De même, on ne peut les utiliser pour pénétrer dans des milieux où la concentration de contaminants est inconnue.

Les pièces amovibles doivent être posées, réparées et remplacées selon les recommandations du fabricant. L'appareil de protection respiratoire doit être correctement ajusté et maintenu sur le visage.

L'utilisateur peut se référer aux modes d'utilisation et d'entretien du fabricant s'il veut obtenir plus de renseignements sur le produit.

Appareils à filtres à particules

Ces appareils sont utilisés pour se protéger des aérosols, c'est-à-dire des poussières, des fumées et des brouillards. Le filtre est une pièce que l'on peut remplacer ou une pièce permanente. Dans certains cas, les valves ou les filtres ne peuvent être changés; on parle alors d'appareils sans entretien ou de faible entretien qui devront être entièrement remplacés en cas de pièce endommagée. Dans les autres cas, les pièces seront changées suivant les recommandations du fabricant.

1. Composant d'un appareil à épuration d'air qui contient un adsorbant assurant une protection contre un type de gaz ou de vapeur ou une combinaison de ceux-ci.

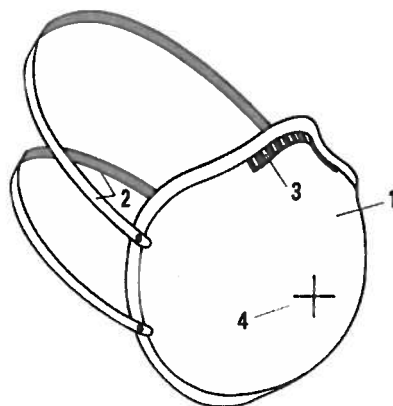


Figure 6.1 - Appareil de protection respiratoire à pièce faciale filtrante (masque jetable).

1- Pièce faciale. 2- Jeu de brides. 3- Bande nasale. 4- Soupape expiratoire.

Il existe aussi un demi-masque où toute la pièce faciale constitue le filtre appelé pièce faciale filtrante (masque jetable). Ce type de masque, spécifique des appareils à filtres à particules, est composé d'un filtre mince qui couvre le nez, la bouche et le menton, et maintenu en place par des liens de fixation et une bande métallique nasale. Les liens passent au-dessus des oreilles et vers le sommet du crâne et sous les oreilles et vers la nuque. Ils peuvent également avoir une valve d'expiration et une bande d'élastomère autour du masque pour un meilleur ajustement sur le visage (figure 6.1). Les limites d'utilisation et d'entretien déjà mentionnées plus haut s'appliquent également à ces filtres.

Ces appareils de protection sont classés selon différents niveaux d'efficacité de filtration et les caractéristiques des aérosols (tableau 6.3). Dans la réglementation américaine, les filtres sont classés en trois catégories représentant la résistance à la dégradation du matériau filtrant par les huiles, soit N, R et P, avec différents degrés d'efficacité de filtration (95 %, 99 %, 99,97 %). Il y a donc neuf classes de filtres : N95, N99, N100, R95, R99, R100, P95, P99, P100. La classe N est utilisée contre des aérosols sans huile et les classes R (résistance aux huiles limitée) et P (résistant aux huiles) contre des aérosols pouvant contenir de l'huile [54].

Il existe deux normes dans la réglementation européenne :

- la norme EN 143 concerne les filtres en forme de boîtier¹ ou cartouche qui s'attachent au masque;
- la norme EN 149 concerne les filtres à particules jetables.

Les efficacités de filtration sont indiquées au tableau 6.3. L'efficacité est mesurée avec les aérosols de sel (chlorure de sodium) ou d'huile (paraffine en Europe ou dioctyl phthalate selon le NIOSH) avec un diamètre moyen qui représente la taille la plus pénétrante possible. Les diamètres aérodynamiques de test se situent entre 0,075 et 0,6 μm . Les aérosols de taille inférieure ou supérieure sont filtrés avec une efficacité plus grande que les limites exigées par l'agrément.

Les contaminants s'accumulent dans le filtre, celui-ci va progressivement se colmater. Il opposera alors une résistance de plus en plus élevée au passage de l'air, sans que son pouvoir de filtration ne soit détérioré. Ceci peut augmenter le risque

1. Composant d'un appareil de protection respiratoire à épuration d'air contenant une quantité d'adsorbant permettant de retenir une plus grande quantité de contaminants qu'une cartouche.

Tableau 6.3 – Classification des filtres à particules*

Type de filtre	Propriété de l'aérosol	Efficacité minimale de l'aérosol le plus pénétrant
Réglementation américaine [54] : tous les types de filtres		
N	Exempt d'huile (solide, aqueux)	N95/95 % N99/99 % N100/99,97 %
R	Exempt d'huile + huileux à un quart de travail	R95/95 % R99/99 % R100/99,97 %
P	Exempt d'huile + huileux, durée sans limite	P95/95 % P99/99 % P100/99,97 %
Réglementation européenne EN 143 [24] : cartouches et boîtiers		
P1 faible efficacité	Exempt d'huile (solide, aqueux)	80 %
P2 efficacité moyenne	Exempt d'huile (solide, aqueux)	94 %
	Huileux	98 %
P3 haute efficacité	Exempt d'huile (solide, aqueux)	99,99 %
	Huileux	99,95 %
Réglementation européenne EN 149 [29] : filtres jetables		
FFP1 faible efficacité	Exempt d'huile (solide, aqueux)	80 %
FFP2S efficacité moyenne	Exempt d'huile (solide, aqueux)	94 %
FFP2SL efficacité moyenne	Exempt d'huile (solide, aqueux)	94 %
	Huileux	98 %
FFP3S haute efficacité	Exempt d'huile (solide, aqueux)	97 %
FFP3SL haute efficacité	Exempt d'huile (solide, aqueux)	97 %
	Huileux	99 %

*Ce tableau n'est pas une comparaison entre les classifications américaine et européenne; il n'existe aucune équivalence entre les colonnes.

que l'air extérieur s'infiltrer sur le pourtour du masque et créer un inconfort dû à la résistance respiratoire. Lorsque la respiration devient inconfortable, le filtre doit être remplacé, ou l'ensemble de la pièce faciale lorsqu'il s'agit d'un appareil de protection respiratoire jetable. C'est cette gêne respiratoire qui détermine le temps de service et la fréquence de remplacement. Si le filtre est endommagé ou pour toute autre considération d'hygiène, le filtre ou l'appareil devra également être remplacé. Les normes s'adressent aux effets de colmatage en définissant les niveaux maximums pour la perte de charge sans ou avec colmatage avec des aérosols de test.

Ce type d'appareil peut aussi être à ventilation assistée (motorisé) ou utilisé en association avec des cartouches chimiques en présence de gaz et de vapeurs. Il peut également être associé avec un système à conduit d'adduction d'air. Il se présente alors sous les formes suivantes :

- quart de masque avec un filtre;
- demi-masque avec un ou deux filtres;
- masque facial complet avec un ou deux filtres;

- pièce faciale filtrante avec ou sans soupape d'expiration (jetable) (figure 6.1);
- en association avec des cartouches chimiques;
- motorisé;
- en association avec des systèmes à adduction d'air.

Appareils à cartouches chimiques

Ces appareils sont équipés d'une ou de plusieurs cartouches pour gaz ou vapeurs contenant un adsorbant¹. Le charbon actif est un des plus utilisés et sert d'adsorbant des vapeurs organiques. La capacité de l'adsorbant est limitée : *lorsque la cartouche est saturée, elle devient inopérante et laisse passer, en partie ou en totalité, les contaminants qui seront respirés par l'utilisateur* [55, 56]. On parle alors de claquage² de la cartouche. Les appareils à cartouches chimiques se présentent sous les formes suivantes :

- embout buccal³ (pour les évacuations seulement);
- quart de masque⁴ (peu fréquent);
- demi-masque (figure 6.2);
- masque complet (figure 6.3);

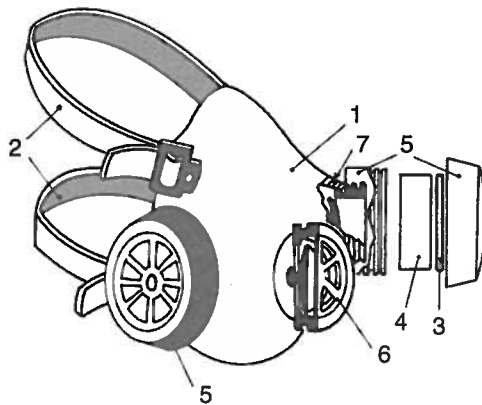


Figure 6.2 – Demi-masque à cartouches chimiques avec préfiltre.

1- Jupe de masque. 2- Jeu de brides. 3- Préfiltre. 4- Cartouche chimique. 5- Contenant des matériaux de filtration. 6- Soupape expiratoire. 7- Soupape inspiratoire.

1. Substance contenue dans les filtres et les cartouches des appareils de protection respiratoire d'épuration d'air afin de débarrasser l'air inspiré des gaz et des vapeurs toxiques par adhérence des molécules à la surface.

2. État d'une cartouche qui a atteint sa saturation complète. Ce phénomène se produit lorsque toute la surface de charbon actif a été utilisée pour adsorber des contaminants. Suite à des essais en laboratoire, des courbes du temps en fonction du pourcentage de claquage pour des concentrations données permettent d'établir le temps à partir duquel la cartouche se sature très rapidement. Ce point permet d'évaluer une durée d'utilisation dans des conditions déterminées.

3. Partie d'un appareil de protection respiratoire qu'on introduit dans la bouche et qui est reliée à un dispositif d'épuration d'air ou à une source de gaz respirable, ou les deux.

4. Partie d'un appareil de protection respiratoire qui recouvre soit le nez et la bouche : quart de masque, le nez, la bouche et le menton : demi-masque; le nez, la bouche et les yeux : masque complet. Porté sur le visage, il est conçu pour être étanche à l'infiltration de contaminants et peut comprendre un serre-tête, des soupapes d'expiration et des raccords pour un dispositif d'épuration d'air ou une source de gaz respirable, ou les deux.

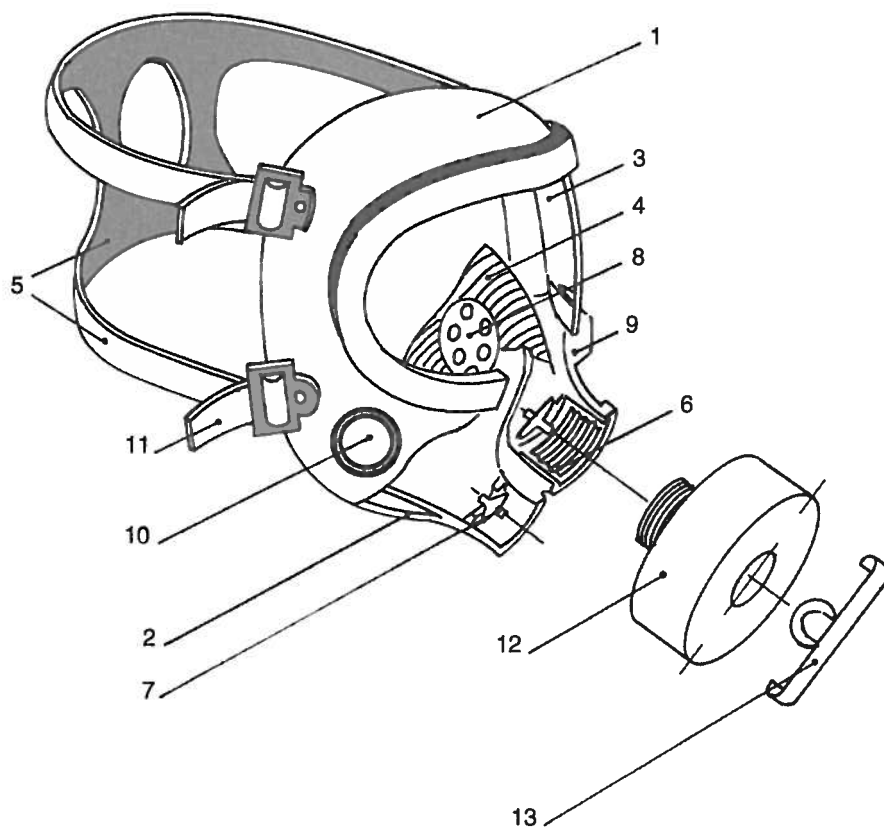


Figure 6.3 – Masque complet à cartouches chimiques.

1- Jupe de masque. 2- Bordure d'étanchéité. 3- Visière. 4- Masque intérieur. 5- Jeu de brides. 6- Raccord.
7- Soupape expiratoire. 8- Soupape inspiratoire du masque intérieur. 9- Soupape inspiratoire. 10- Membrane phonique (optionnel). 11- Boucle d'ajustement. 12- Cartouche à visser. 13- Bouchon.

- avec demi-masque, masque complet, cagoule¹, casque² ou masque souple visière/écran³ et système motorisé;
- avec demi-masque et masque complet combiné à un système d'adduction d'air.

1. Les cagoules sont constituées de matériaux souples recouvrant la tête et le cou et parfois les épaules. Elles comportent un large oculaire et un dispositif d'apport et de répartition de l'air. Les cagoules sont non hermétiques et l'intérieur doit donc être maintenu en pression positive permanente par rapport à l'extérieur pour éviter les infiltrations d'air ambiant. L'excédent d'air est rejeté par un joint périphérique ou bien par une soupape.

2. Les casques sont constitués dans leur partie supérieure d'un élément rigide, étanche et résistant aux chocs pour protéger la tête. Ils peuvent se présenter sous forme d'une cagoule offrant une protection de la tête contre les impacts et les pénétrations. Ils peuvent aussi comporter une visière reliée au contour du visage, parfois au cou et aux épaules par une jupe étanche et souple. L'intérieur de la pièce faciale doit être maintenu en pression positive par rapport à l'air ambiant extérieur pour éviter les infiltrations.

3. Les masques souples/visière-écran sont constitués d'une pièce faciale qui couvre le visage mais n'assure qu'une étanchéité partielle avec celui-ci. Ils ne couvrent pas le cou et les épaules. Ils peuvent ou non protéger la tête et/ou les yeux contre les impacts et les pénétrations.

C'est l'adsorption qui est le mécanisme le plus fréquent pour retirer les gaz et les vapeurs de l'air ambiant dans une cartouche chimique. Les cartouches contiennent un élément actif, généralement un adsorbant en grains comme le charbon actif, qui possède un réseau étendu de pores internes pouvant atteindre la grosseur d'une molécule, offrant ainsi une large surface de contact. Le charbon piège les molécules gazeuses à sa surface ou dans les pores, au contact de l'air chargé en contaminant, au fur et à mesure de son passage dans l'adsorbant jusqu'à saturation complète des sites d'adsorption du charbon. Il peut s'agir d'une adsorption de type physique qui implique une faible énergie d'adsorption. C'est le cas de la plupart des solvants organiques. Pour les gaz et les vapeurs qui sont difficilement adsorbés, le charbon actif peut être imprégné d'un réactif chimique qui le rend plus sélectif. Dans ce cas, il s'agit d'une adsorption de type chimique dans laquelle l'énergie d'adsorption est élevée.

L'utilisation d'un réactif chimique rend le filtre sélectif pour un type de gaz, il faut donc vérifier avec prudence la correspondance entre le(s) contaminant(s) ciblé(s) et le filtre choisi. Il existe aussi des cartouches et des boîtiers ayant la capacité de filtrer plus d'un type de contaminant (des vapeurs organiques et des gaz acides par exemple). En Amérique du Nord, la norme permet dans ce cas que la capacité de la cartouche (mais non celle des boîtiers) pour chaque type de contaminant pris individuellement, soit la moitié de la capacité d'une cartouche pour un contaminant unique.

Les agréments selon les normes européennes et américaines tiennent compte des types de contaminant et des capacités de filtration variables pour les gaz et les vapeurs dans la classification des cartouches et des boîtiers. En Europe, une lettre (A, B, E, K, S, X) indique le type de contaminant pour lequel la cartouche donne une protection (par exemple A pour les vapeurs organiques et K pour l'ammoniac et ses dérivés). Puis la capacité est indiquée par un chiffre (1, 2, 3). Dans le système américain, la terminologie suffit généralement à indiquer la capacité, soit la cartouche qui contient environ 50 grammes d'adsorbant ou le boîtier qui possède une plus grande quantité d'adsorbant soit environ 150 grammes. Les types de contaminants pour lesquels la cartouche offre une protection sont indiqués (descriptions ou parfois abréviations, par exemple pour vapeur organique : OV, *organic vapor*). Un code couleur permet aussi de différencier les cartouches dans les deux systèmes (tableau 6.5).

Appareils à boîtier filtrant (masques à gaz)

Les appareils à boîtier filtrant sont identiques, dans leur fonctionnement et leurs limites d'utilisation, aux appareils de protection respiratoire à cartouches chimiques, mais le boîtier contient une plus grande quantité d'adsorbant, permettant une utilisation plus longue. Ils sont toutefois généralement plus lourds et moins compacts. Ce sont les seuls appareils de protection respiratoire à épuration d'air disponibles pour certains contaminants. Ils sont souvent utilisés pour des situations d'évacuation et se présentent sous deux formes principales :

- le boîtier est fixé à la pièce faciale au niveau du menton;
- le boîtier est fixé à la ceinture ou à un harnais, sur la poitrine ou dans le dos de l'utilisateur.

Pour que les appareils de protection respiratoire à cartouches chimiques ou à boîtier filtrant soient sûrs et efficaces, il faut respecter les conditions d'utilisation suivantes [5] :

- les concentrations d'exposition ne doivent pas dépasser les limites d'utilisation de la cartouche (tableau 6.4).
- respecter la date de péremption éventuellement indiquée;
- changer les cartouches ou les boîtiers en fonction d'un indicateur de fin de service ou d'une grille horaire; ne pas se fier uniquement à la capacité de

l'utilisateur de déceler l'odeur du contaminant pour effectuer ce changement;

- s'assurer que le type de cartouche choisi protège contre le contaminant présent dans l'air ambiant; par exemple, une cartouche pour les vapeurs organiques ne sera pas efficace contre les gaz acides;
- ne pas utiliser les appareils contre des gaz ou des vapeurs pouvant générer des réactions exothermiques avec l'adsorbant.

Tableau 6.4 – Concentration maximum d'utilisation des cartouches chimiques pour certains contaminants selon le 42 CFR partie 84 [6]

Type de cartouche chimique	Concentration maximum d'utilisation en partie par million
Ammoniac	300
Chlore	10
Acide chlorhydrique	50
Méthylamine	100
Vapeurs organiques	1 000*
Dioxyde de soufre	50
Chlorure de vinyle	10

*Sans dépasser la limite constituant un DIVS.

Pour la plupart des solvants, la cartouche qui sera utilisée est celle offrant une protection contre les vapeurs organiques. Il faut parfois tenir compte de limites d'utilisation différentes de celles proposées au tableau 6.4, comme par exemple pour le styrène dont la concentration constituant un DIVS est de 700 ppm. La limite d'utilisation dans ce cas devra être inférieure à 700 ppm.

Voici quelques recommandations concernant l'utilisation des cartouches chimiques :

- elles doivent être stockées dans des contenants scellés pour éviter la contamination, elles continuent en effet de réagir aux contaminants dans l'air même si elles ne sont pas utilisées. Il est préférable de ne pas se servir d'une cartouche déjà débâllée dont on ne connaît pas la date de début d'utilisation ou la durée d'utilisation antérieure. Les cartouches devraient de plus être datées sur le boîtier dès leur ouverture;
- l'utilisation de cartouches saturées présente un risque élevé : en présence de contaminants multiples, surtout de contaminants très volatils comme certains solvants, leur concentration pourrait même être plus élevée à l'intérieur du masque que dans l'air ambiant en raison d'un phénomène de désorption [57] (*cf. infra, p. 154*).

Des cartouches chimiques existent pour un grand nombre de contaminants. Chaque type de cartouche assure une protection contre un contaminant spécifique ou un groupe de contaminants, et ce, jusqu'à une certaine concentration. Il faut s'assurer que c'est la bonne cartouche qui est utilisée et que les limites d'utilisation sont respectées. Un code couleur permet de distinguer les différents types de cartouches (tableau 6.5). Il est important de bien lire l'étiquette sur la cartouche pour être certain de sa bonne utilisation. Il existe de plus en plus de cartouches pour des contaminants multiples.

Un certain nombre de contaminants contre-indique l'usage ordinaire des appareils de protection respiratoire à cartouches chimiques, peu importe la concentration ou la durée d'exposition. Il existe des contaminants ayant des effets reconnus

Tableau 6.5 – Classification des cartouches chimiques

Code couleur et marquage selon les normes européennes [4, 57]		Code couleur pour les cartouches chimiques selon ANSI K13.1-1973 [58] et 42 CFR 84 [6]	
Gaz et vapeurs organiques (point d'ébullition > 65 °C)	Brun (A1 ou 2 ou 3)	Vapeurs organiques	Noir
Gaz et vapeurs inorganiques (sauf CO)	Gris (B1 ou 2 ou 3)	Gaz acides Chlore, Acide chlorhydrique Dioxyde de soufre	Blanc
Gaz, vapeurs acides et dioxyde de soufre	Jaune (E1 ou 2 ou 3)		
Ammoniac et certains dérivés organiques	Vert (K1 ou 2 ou 3)	Ammoniac Méthylamine	Vert
Gaz et vapeurs organiques à bas point d'ébullition	Brun (AX)		
Produits spécifiques			
Oxyde d'azote et aérosol de classe 3 (P3)	Bleu + blanc (NOP3)	Monoxyde de carbone	Bleu
Vapeurs de mercure et aérosol	Rouge + blanc (HgP3)	Vapeurs de mercure et chlore	Vert olive ou orange
<i>Composés spécifiques désignés</i>	Violet (SX)	Chlorure de vinyle	Vert olive avec un indicateur
		Chlore	Blanc avec une bande jaune
		Formaldéhyde	Vert olive
<i>Combinaisons</i>			
En général	Bandes de couleur pour chaque type de contaminant		Bande de couleur différente pour chaque combinaison
Gaz et vapeurs organiques et gaz et vapeurs inorganiques	Brun + gris (AB1 ou A1B1 ou 2 ou 3)	Vapeurs organiques + gaz acides	Jaune
Gaz et vapeurs inorganiques et ammoniac et dérivés organiques aminés	Gris + vert (BK1 ou B1K1 ou 2 ou 3)	Gaz acides + ammoniac + Vapeurs organiques	Brun
		Autres combinaisons	Vert olive
<i>Particules</i>			
Général	P (1 ou 2 ou 3)/ Blanc + bandes de couleur pour les gaz	Particule P100 (y compris particules radioactives)	Pourpre + bandes de couleur pour les gaz

sur la santé (effet cancérigène ou effet sensibilisant) pour lesquels l'utilisation des cartouches est limitée. On trouvera au tableau 6.6 leur liste non exhaustive.

Il existe aussi des cartouches et des boîtiers munis d'un indicateur colorimétrique de fin de service pour certains contaminants comme le mercure, le formaldéhyde et le chlorure de vinyle. Il s'agit de contaminants pour lesquels les

caractéristiques de détection sont faibles ou inexistantes ou dont le seuil de détection olfactive se trouve à une concentration plus élevée que la valeur limite d'exposition.

Tableau 6.6 – Liste non exhaustive de contaminants ayant de faibles caractéristiques de détection ou dont les temps de claquage sont très courts [59]

Acide nitrique	Dioxyde de carbone
Acroléine	Méthanol
Aniline	Monoxyde de carbone
Arsine	Nickel carbonyle
Brome	Oxyde d'azote
Bromure de méthyle (bromométhane)	Peinture contenant de l'uréthane ou autres diisocyanates
Chlorure de méthyle (chlorométhane)	Phosgène
Chlorure de méthylène (dichlorométhane)	Phosphine (boîtier seulement)
Chlorure de soufre	Séleniure d'hydrogène
Chlorure de vinyle (chloroéthylène)	Stibine
Cyanure d'hydrogène	Sulfate de diméthyle
Dérivés nitrés : nitroglycérine, nitrométhane	Trichlorure de phosphore
Diisocyanates (HDI, MDI, TDI)	

Temps de service

Plusieurs paramètres déterminent la capacité de filtration d'une cartouche : la quantité d'adsorbant, l'humidité de l'air, la volatilité et la concentration du solvant. Il est donc important d'estimer la durée de vie, ou temps de service, des cartouches en fonction des conditions environnementales. Les changements de cartouches doivent se faire sur d'autres critères que la détection d'odeurs, de goût ou d'irritation due au contaminant, qui est une pratique dangereuse. Pour la plupart des solvants organiques, il n'existe pas d'indicateur de fin de service. Les cartouches ou les boîtiers doivent alors être changés en fonction d'informations objectives permettant d'être certain de faire ce changement avant la saturation. Dans certains cas, comme pour le formaldéhyde, on ne peut les utiliser pendant plus d'un quart de travail, même si la saturation n'est pas atteinte. Ces informations doivent être consignées dans un programme de protection respiratoire. Les cartouches et les boîtiers filtrants doivent toutefois être remplacés, indépendamment des estimations qui peuvent être faites, dans un des cas suivants : si l'indicateur de fin de service signale que la cartouche est saturée; s'il y a une détection d'odeurs, de goût ou une irritation des yeux, de la gorge ou du nez, si la date de péremption indiquée sur la cartouche est atteinte, ou en fonction de directives d'utilisation réglementaire (p. ex. formaldéhyde, chlorure de vinyle). La fréquence de changement des cartouches peut être établie, entre autres, à partir de données objectives du fabricant, de tests de laboratoire, de modèles de prédiction mathématique ou de simulations en milieu de travail. Les données permettant d'estimer le temps de service de la cartouche en fonction des contaminants présents et des conditions d'utilisation doivent être à la disposition des utilisateurs [7].

Principe de base

L'estimation du temps de service des cartouches en fonction des solvants organiques présents implique de connaître la quantité de charbon actif, les propriétés physico-chimiques du ou des solvants (p. ex. le point d'ébullition), les conditions d'utilisation (température et humidité ambiante, débit respiratoire) et les concentrations du ou des solvants. Ces informations peuvent être obtenues du fabricant de l'appareil utilisé, des organisations industrielles, des fiches signalétiques (FS), des fabricants de produits chimiques, des institutions universitaires, des organismes de recherche, des organismes en SST, et des analyses effectuées dans le milieu de travail. Le tableau 6.7 détaille certaines méthodes qui peuvent être utilisées.

Tableau 6.7 – Principales approches permettant d'estimer le temps de service des cartouches chimiques

<i>Méthodes</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Essais expérimentaux	Permettent de réduire le coût par une évaluation plus précise du temps de service. Simulation de différentes conditions environnementales (humidité, débit respiratoire, concentration du contaminant). Méthode la plus fiable, surtout pour les contaminants multiples.	Essais longs et onéreux. Complexe à réaliser.
Recommandations du fabricant	Fournissent des résultats pour leur modèle d'appareils de protection respiratoire. Dépendent des connaissances et de l'expertise du fabricant.	Le fabricant ne possède pas toujours ces données. Les résultats ne tiennent pas nécessairement compte des milieux et des conditions de travail.
Modèle mathématique	Peu onéreux et d'utilisation rapide.	Exige certaines connaissances pour réaliser le modèle. Pas aussi fiable que les essais expérimentaux. L'estimation du temps de service est souvent plus courte que dans la réalité en raison d'un facteur de sécurité introduit dans les calculs. Souvent limité à un contaminant unique. Les résultats ne tiennent pas nécessairement compte de tous les milieux et de toutes les conditions de travail.

Détermination expérimentale

Le temps de service peut être déterminé à partir de tests de laboratoire en utilisant des concentrations contrôlées de contaminant. Des courbes de claquage (détection du passage du contaminant à l'intérieur de la cartouche grâce à une méthode analytique) sont obtenues pour différentes concentrations d'un contaminant simple. Les courbes de l'acétone obtenues à des concentrations contrôlées entre 107 ppm et 1 060 ppm sont représentées à la figure 6.4 en lignes pleines, en pourcentage de claquage en fonction du temps (le pourcentage de claquage est le rapport entre la concentration du contaminant dans l'air ambiant et la concentration du contaminant qui traverse la cartouche). À partir de ces données, on peut construire une courbe de durée de vie de la cartouche pour un niveau de 10 % de claquage en fonction du temps d'exposition, cette courbe est représentée en pointillé à la figure 6.4. Ce type de courbe permet d'estimer le temps de service d'une cartouche pourvu que la concentration du contaminant dans l'air soit connue [57, 59, 60, 61]. Le choix du 10 % de claquage du contaminant pour établir le temps de service des cartouches a été déterminé à partir d'expériences. Au-delà de ce pourcentage, la saturation de la cartouche est atteinte très rapidement. Certains fabricants ont mis à la disposition des utilisateurs (sur l'Internet) des outils de calcul de la durée de vie de leurs cartouches en fonction des contaminants et des paramètres du milieu. L'OSHA offre également un service d'aide à ce sujet. Ces estimations ne sont toutefois valables que pour des contaminants simples.

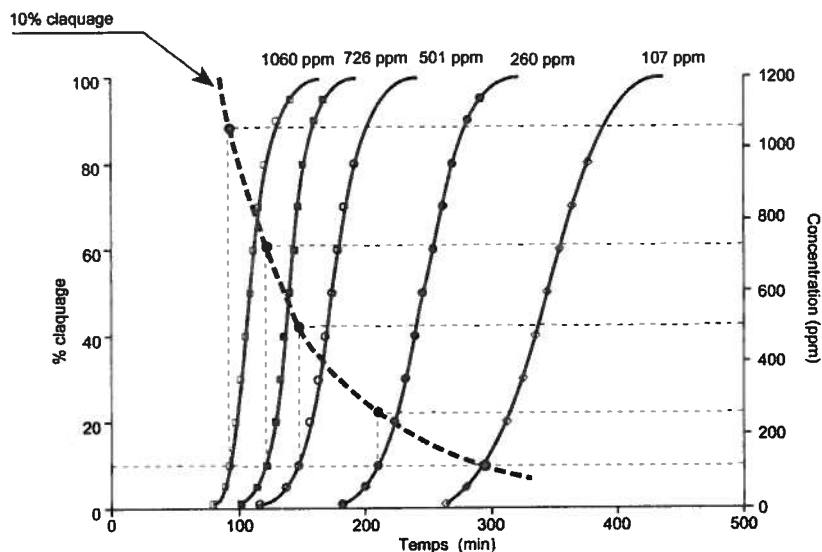


Figure 6.4 – Courbes de claquage et détermination du temps de service à 10 % de claquage pour l'acétone [62].

Facteurs réduisant le temps de service

Rythme de travail

Le débit respiratoire est directement lié au rythme de travail, c'est-à-dire que pour un volume inhalé donné un travailleur ayant un rythme respiratoire deux fois plus rapide qu'un autre, aspirera deux fois plus de contaminants dans la cartouche.

Variation dans les cartouches chimiques

Certaines cartouches contiennent plus de charbon actif que d'autres; le temps de service est directement lié à la quantité de charbon, celle-ci est généralement comprise entre 30 et 50 g par cartouche en Amérique du Nord. En Europe, une seule cartouche avec 60 à 90 g de charbon (classe 1) ou 100 à 200 g de charbon (classe 2) peut être utilisée sur un masque. Ces informations sont disponibles auprès des fabricants.

Effet de la température

Des températures élevées peuvent réduire la capacité adsorbante des cartouches chimiques de 1 à 10 % pour chaque augmentation de 10 °C. Dans des conditions normales de température de travail, aucune correction ne devrait toutefois être nécessaire.

Humidité relative

Le temps de service des cartouches chimiques pour les vapeurs organiques pourrait être influencée par un environnement relativement humide (> 65 %), la vapeur d'eau pouvant entrer en compétition avec les vapeurs organiques pour les sites d'adsorption. Plus le point d'ébullition du contaminant est faible, plus l'effet de l'humidité sur le temps de claquage sera grand.

Contaminants multiples

Une cartouche devient inopérante lorsqu'elle est saturée. Elle laisse alors passer une partie ou la totalité des contaminants auxquels elle est exposée. Dans certains cas, lorsqu'il y a plus d'un contaminant dans l'air ambiant, la concentration du contaminant le plus volatil à l'intérieur de l'appareil de protection respiratoire peut même dépasser la concentration à l'extérieur de l'appareil. Des études ont montré que dans le cas de mélanges, tous les contaminants s'adsorbent simultanément à la surface du charbon. S'il y a saturation, le solvant le moins volatil ne trouvant plus de place pour s'adsorber à la surface du charbon actif, va « expulser » le solvant le plus volatil. La concentration de claquage du solvant volatil désorbé s'ajoute à celle du même contaminant provenant de l'air ambiant, qui traverse maintenant la cartouche saturée. La concentration de contaminant à l'intérieur du masque sera alors plus élevée que dans l'air ambiant (figure 6.5).

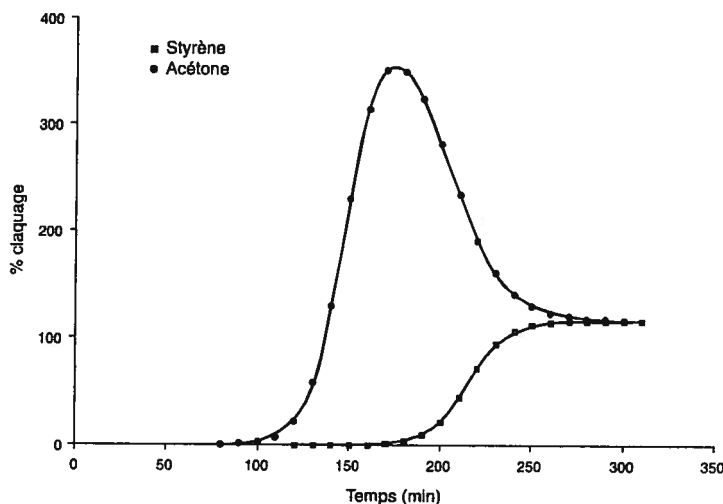


Figure 6.5 – Courbes de claquage pour l'acétone et le styrène avec le mélange 97 ppm/892 ppm acétone/styrène [56].

Ces courbes correspondent au claquage de l'acétone et du styrène pour un mélange binaire composé respectivement de 97 ppm et 892 ppm. Dans ce cas, la concentration de claquage de l'acétone peut être plus de trois fois supérieure à sa concentration dans l'air ambiant. Ce phénomène est général lorsqu'il y a plusieurs contaminants dans l'air ambiant.

Des études ont dégagé des principes permettant de déterminer le temps de service des cartouches en présence de plusieurs contaminants [56, 60, 61] :

- le claquage du contaminant le plus volatil détermine la durée de vie de la cartouche;
- elle est estimée en ajoutant à la concentration de tous les contaminants présents dans l'air celle du contaminant le plus volatil;
- elle est déterminée à partir de la courbe du temps du 10 % de claquage pour la concentration du contaminant volatil calculée à l'étape précédente (cf. *Situation B*, p. 170).

Appareils motorisés à épuration d'air

La ventilation se fait ici grâce à une soufflante qui peut être portée à la ceinture. L'air ambiant peut alors traverser le ou les filtres et la ou les cartouches chimiques de façon continue. Ces systèmes s'adaptent, entre autres, aux demi-masques, aux masques

complets (figure 6.6) ou aux pièces faciales non hermétiques (figure 6.7). Le facteur de protection¹ peut être plus élevé avec ce type d'appareil qu'avec les appareils à filtration non motorisée. Toutefois, selon plusieurs études citées dans le *Guide sur la protection respiratoire* de l'AIHA [1], ceux-ci ne peuvent être considérés comme des appareils à pression positive. Les limitations d'utilisation sont donc les mêmes que pour les appareils filtrants non motorisés. Ils ont pour avantage de faciliter la respiration de l'utilisateur. Selon la réglementation américaine, la soufflante doit fournir au moins 115 L/min pour les pièces faciales ajustées (demi-masque, masque complet) et au moins 170 L/min pour les pièces faciales souples (cagoule, casque, masque souple/visière-écran) [9]. En Europe, pour les appareils avec pièces faciales ajustées, il n'y a pas de débit d'air minimum défini, mais le système doit satisfaire aux exigences d'étanchéité prévues dans la norme EN12942 [16]. Pour les systèmes avec pièces faciales souples (EN12941 [15]), le débit minimal doit être supérieur à 120 L/min, mais une valeur supérieure est en principe choisie par le fabricant pour atteindre le bon niveau de protection visé.

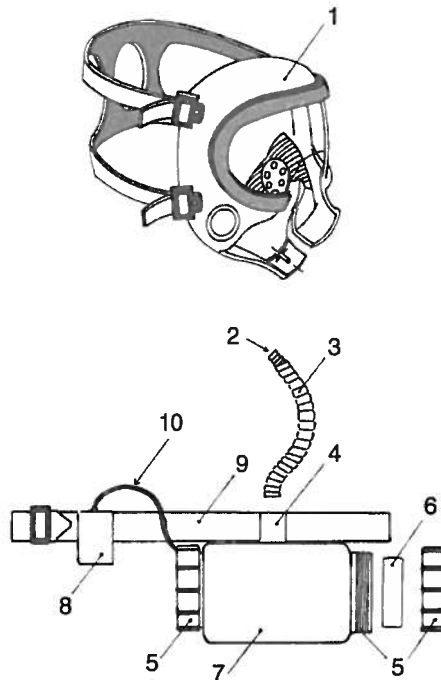


Figure 6.6 – Appareil de protection respiratoire motorisé avec masque complet.

1- Pièce faciale. 2- Raccord à l'équipement. 3- Tuyau respiratoire. 4- Accouplement. 5- Contenant des matériaux filtrants. 6- Filtre. 7- Ventilateur. 8- Batterie. 9- Ceinture. 10- Fil de la batterie.

1. Mesure quantitative de l'ajustement et de l'étanchéité d'un appareil de protection respiratoire particulier par rapport à une personne en particulier. Cette mesure est le rapport de la concentration d'un contaminant présent dans l'atmosphère ambiante à sa concentration dans l'air inhalé par le porteur de l'appareil. Le facteur de protection caractéristique est la valeur recommandée par un organisme, tel que l'Association canadienne de normalisation, qui exprime un indice de sécurité de la protection offerte par un masque respiratoire. Plus le facteur de protection est élevé, plus la protection offerte par le masque est élevée.

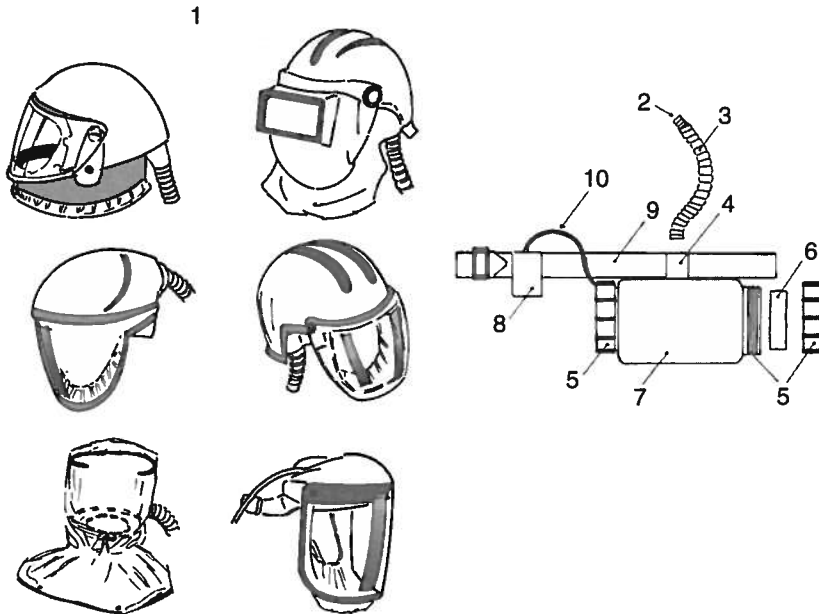


Figure 6.7 – Appareil de protection respiratoire motorisé avec pièce faciale non hermétique.

1- Pièce faciale, casque, cagoule ou masque souple visière/écran. 2- Raccord à l'équipement. 3- Tuyau respiratoire. 4- Accouplement. 5- Boîtier de filtre. 6- Filtre. 7- Ventilateur. 8- Batterie. 9- Ceinture. 10- Fil de la batterie.

● Appareils à approvisionnement d'air

L'utilisateur reçoit de l'air neuf ou régénéré qui provient d'une source indépendante de l'air ambiant. Deux grandes catégories existent :

- les appareils à adduction d'air;
- les appareils autonomes.

Appareils à adduction d'air

Ce type d'appareil approvisionne l'utilisateur en air neuf généralement à partir de conduits reliés à un système d'air comprimé ou à des bonbonnes d'air.

Appareil à tuyau flexible avec ou sans soufflante

L'utilisateur reçoit de l'air provenant d'une source non contaminée passant par un tuyau de fort diamètre. Cet appareil est disponible avec soufflante (figure 6.8), motorisée ou non, ou sans soufflante. Dans ce cas, il devra être alors utilisé avec un masque complet. S'il s'agit d'un appareil avec une soufflante motorisée, celui-ci peut aussi être porté avec une cagoule. Lourds et encombrants, ces appareils offrent un faible niveau de protection [5]. Il ne faut pas les confondre avec les appareils à conduit d'adduction d'air utilisés avec une pompe à air ambiant. Ces appareils à adduction d'air ne doivent pas être utilisés dans des atmosphères constituant un DIVS.

Appareil à conduit d'adduction d'air

L'alimentation en air respirable se fait par un système de conduit relié à une source d'air comprimé. Un volume d'air suffisant doit être disponible pour alimenter

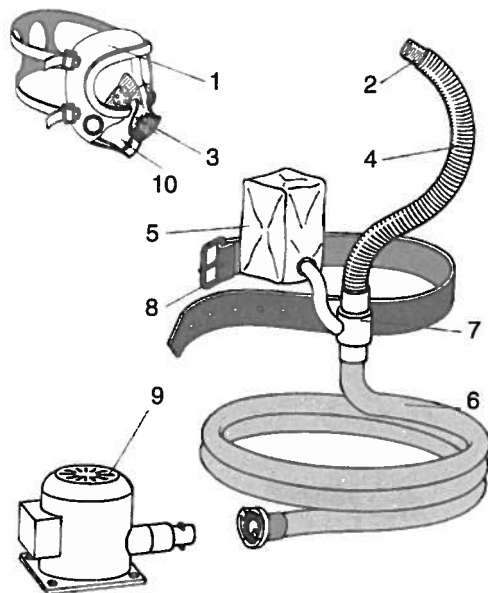


Figure 6.8 – Appareil de protection respiratoire à adduction d'air à tuyau souple avec soufflante.

1- Pièce faciale. 2- Raccord. 3- Soupape inspiratoire. 4- Tuyau respiratoire à basse pression. 5- Sac respiratoire (facultatif). 6- Tuyau d'alimentation en air basse pression. 7- Accouplement. 8- Ceinture ou harnais. 9- Soufflante motorisée. 10- Soupape expiratoire.

tous les appareils branchés à la source avec un débit adéquat. Différents systèmes d'apport d'air existent selon le type d'équipement : à la demande, à débit continu ou à surpression. Le choix se fait en fonction du rythme de travail, du type de pièce faciale et de la source d'air (compresseur ou bonbonnes). Lorsqu'il s'agit d'une alimentation en air à surpression, un masque complet ou un demi-masque doit être utilisé; lorsque l'alimentation en air est à débit continu, on peut utiliser des casques, des gougles, des masques complets et des demi-masques.

Apport d'air à la demande

Une soupape actionnée par l'utilisateur au début de l'inspiration assure le passage de l'air dans la pièce faciale ajustée. Celle-ci est sous pression négative au moment de l'inhalation, ce qui la rend plus vulnérable à une infiltration de contaminants présents dans l'air ambiant. Pendant l'expiration, une pression positive se crée à l'intérieur de la pièce faciale et la soupape d'alimentation se ferme. Une pression minimale n'étant pas maintenue, ce système ne peut être considéré à pression positive (figure 6.9).

Apport d'air à débit continu

L'alimentation en air dans la pièce faciale est à débit constant et permet en principe de maintenir une pression positive en continu (certaines conditions de travail entraînant des débits respiratoires élevés ou des manœuvres acrobatiques pourraient compromettre le maintien de cette pression). Ces appareils sont d'usage courant pour la peinture, le soudage et le nettoyage au jet abrasif. Les pièces faciales

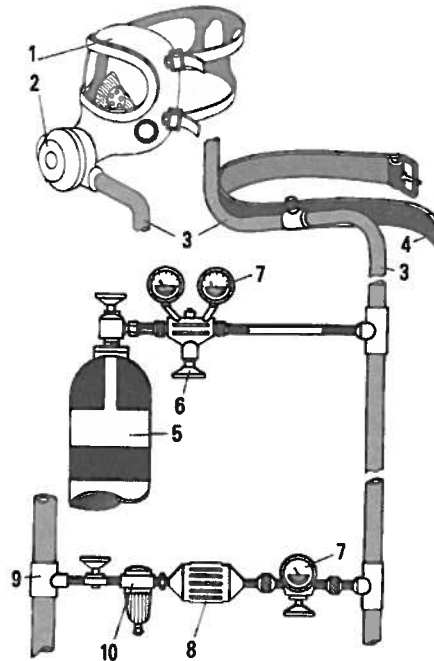


Figure 6.9 – Appareil de protection respiratoire à aduction d'air à la demande.

1- Pièce faciale. 2- Soupape à la demande. 3- Tube d'alimentation en air comprimé, moyenne pression. 4- Ceinture ou harnais. 5- Bouteille d'air comprimé. 6- Détendeur. 7- Manomètre. 8- Filtre. 9- Conduit d'air comprimé. 10- Séparateur.

hermétiques requièrent une alimentation en air d'au moins 115 L/min et les casques et les cagoules d'au moins 170 L/min [1] (figure 6.10).

Apport d'air à surpression (pression positive)

L'alimentation en air se fait en fonction de la demande respiratoire. Un régulateur et une soupape d'expiration évitent que l'appareil soit sous pression négative au moment de l'inspiration, ce qui maintient la pression positive et évite les infiltrations d'air contaminé. À la limite, il pourrait y avoir une fuite d'air vers l'extérieur de la pièce faciale. Ces appareils fonctionnent uniquement avec des demi-masques ou des masques complets et l'approvisionnement en air doit provenir d'une source d'air comprimé.

Appareil pour le nettoyage ou le décapage au jet abrasif

C'est un appareil à conduit d'adduction d'air équipé d'éléments de protection supplémentaires pour la tête et le cou. Il protège l'utilisateur de l'impact et de l'abrasion provenant du rebondissement des matériaux abrasifs et des pièces travaillées. Il peut être constitué d'une pièce faciale ajustée, d'une cagoule et (ou) d'un casque. On se sert de plastique, de verre, de tiges ou de feuilles métalliques pour protéger la visière de la pièce faciale et la fenêtre de la cagoule ou du casque contre les produits d'abrasion. Dans la réglementation américaine, ces appareils sont désignés comme des appareils de protection respiratoire de type CE [6].

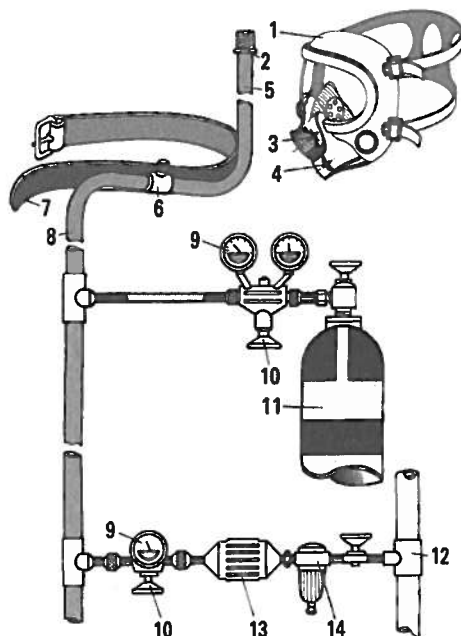


Figure 6.10 – Appareil de protection respiratoire à adduction d'air à débit continu.

- 1- Pièce faciale. 2- Raccord. 3- Soupape inspiratoire. 4- Soupape expiratoire. 5- Tuyau respiratoire basse pression. 6- Accouplement et robinet de réglage du débit continu. 7- Ceinture ou harnais. 8- Tube d'alimentation en air comprimé moyenne pression. 9- Manomètre. 10- Détendeur. 11- Bouteille d'air comprimé. 12- Conduit d'air comprimé. 13- Filtre. 14- Séparateur.

Certains éléments doivent être pris en compte lors de l'utilisation des appareils de protection respiratoire à adduction d'air [5] :

- suivre les instructions du fabricant concernant le débit d'air, la longueur et le diamètre des conduits; la longueur du conduit dépend aussi du besoin de mobilité et des risques d'enroulement;
- les utiliser avec, entre autres, des demi-masques, des masques complets, des cagoules, des casques, des masques souples/visière écran;
- ne pas s'en servir dans des milieux où l'oxygène est insuffisant ou dans des situations constituant un DIVS (sauf, dans certains cas, pour les appareils à pression positive combinés à un système autonome auxiliaire);
- former les utilisateurs et effectuer des essais d'ajustement;
- les raccords de branchement à l'air comprimé respirable doivent être incompatibles avec les branchements vers toute autre source de gaz ou d'air non respirable;
- la qualité de l'air comprimé respirable doit respecter la norme en vigueur [63, 64]; la quantité d'alimentation en air dépend du nombre de travailleurs, du maintien du débit requis et des recommandations du fabricant.

L'appareil doit être inspecté avant chaque utilisation pour s'assurer de sa propreté, vérifier, s'il y a lieu, les raccords des conduits, s'assurer du bon fonctionnement des soupapes, déceler et réparer les fissures, les soupapes et les pièces en caoutchouc ou en silicone si nécessaire.

Appareils autonomes

L'utilisateur reçoit de l'air neuf ou régénéré à partir de bonbonnes d'air comprimé, d'oxygène ou d'un système de production d'oxygène. Ces appareils sont indépendants de l'air ambiant et permettent à l'utilisateur de transporter sa réserve d'air, d'oxygène ou l'équipement à autoproduction. Il existe trois types d'appareils :

- à circuit ouvert¹ à la demande ou à surpression, alimenté en air comprimé par une ou des bonbonnes (figure 6.11);

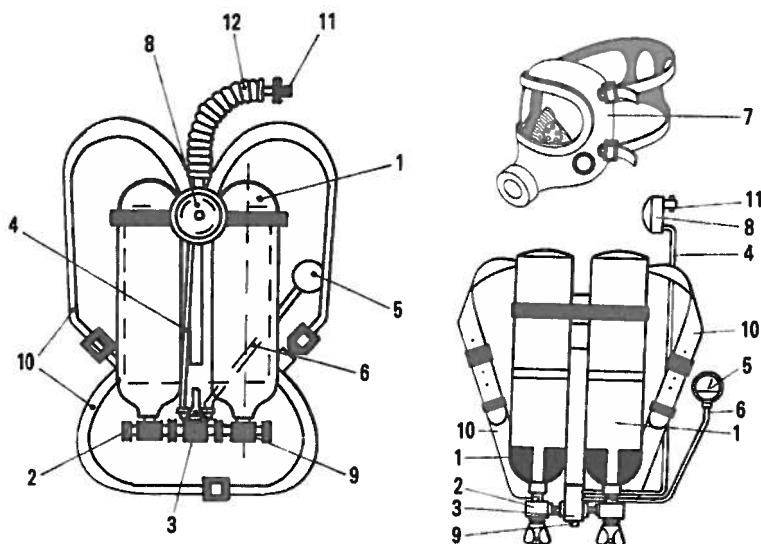


Figure 6.11 – Appareil de protection respiratoire autonome à circuit ouvert.

- 1- Bouteille d'air comprimé. 2- Robinet de bouteille. 3- Détendeur. 4- Raccord moyenne pression. 5- Manomètre.
6- Tube du manomètre. 7- Pièce faciale. 8- Soupape à la demande. 9- Alarme. 10- Harnais. 11- Raccord à l'équipement. 12- Tuyau respiratoire.

1. L'air exhalé est rejeté sans recirculation dans l'environnement en passant à travers une ou plusieurs soupapes intégrées au masque. Dans le type d'appareil à la demande, une soupape d'adduction d'air assure le passage de l'air respirable dans le masque à l'inspiration et à l'expiration, une pression positive se crée à l'intérieur du masque et la soupape se ferme. Le masque se retrouve donc sous pression négative au moment de l'inhalation, ce qui le rend plus vulnérable à une infiltration du ou des contaminants présents dans l'air ambiant. Une pression minimale n'étant pas maintenue, ce système n'est pas considéré à pression positive. Les appareils autonomes à la demande sont considérés comme désuets. Une pièce faciale dont la soupape d'expiration est prévue pour un mode de fonctionnement à la demande ne peut être utilisée avec un régulateur à surpression car l'air circulerait en continu et viderait rapidement la réserve d'air. Dans le cas des appareils de protection respiratoire autonomes à surpression, une pression positive est maintenue à l'intérieur du masque à l'aide de régulateurs et de soupapes d'expiration, ce qui assure un meilleur facteur de protection. Les appareils de protection respiratoire peuvent être munis d'un dispositif qui permet au porteur de choisir le mode à la demande ou à surpression. Dans ce cas, le mode de fonctionnement à la demande ne devrait être utilisé qu'au moment de mettre ou d'enlever l'appareil, et ce, en dehors de la zone à risque.

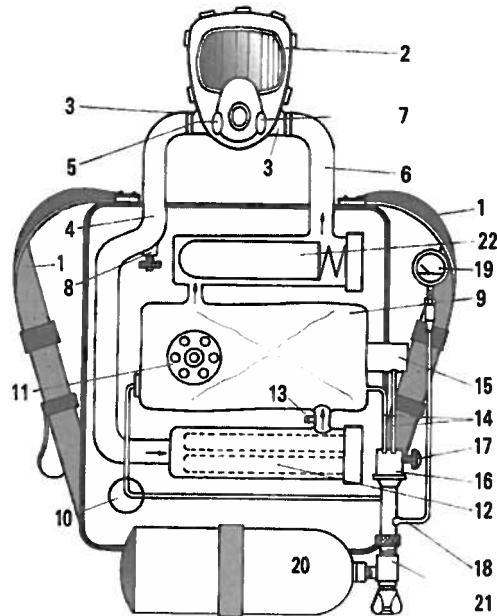


Figure 6.12 – Appareil de protection respiratoire autonome à oxygène à circuit fermé.

- 1- Harnais. 2- Pièce faciale. 3- Raccord. 4- Tuyau respiratoire. 5- Soupape expiratoire. 6- Tuyau inspiratoire. 7- Soupape inspiratoire. 8- Boîte à salive. 9- Sac respiratoire. 10- Alarme. 11- Soupape de sécurité. 12- Cartouche de régénération. 13- Dispositif de purge. 14- Tubulure d'alimentation en oxygène. 15- Soupape à la demande. 16- Détendeur. 17- Robinet d'air additionnel. 18- Tubulure du manomètre. 19- Manomètre. 20- Bouteille d'oxygène. 21- Robinet de bouteille. 22- Réfrigérant.

- à circuit fermé¹ avec une réserve en oxygène liquide ou comprimé² pour régénérer de l'air respirable (figure 6.12);
- à circuit fermé avec un système à production chimique d'oxygène³ (ou à autoproduction, appelé aussi « oxygène chimique solide »).

1. Les appareils de protection respiratoire à circuit fermé, en anglais *rebreather*, sont souvent utilisés dans l'exploitation minière souterraine. L'air exhalé est partiellement ou intégralement remis en circulation. Le dioxyde de carbone expiré ainsi qu'une partie de la vapeur d'eau sont fixés dans une cartouche de régénération et l'oxygène consommé est remplacé à partir de la réserve emportée. L'oxygène peut être emmagasiné sous forme gazeuse (appareil à oxygène gazeux comprimé), liquide (appareil à oxygène liquide) ou en composé chimique (production chimique d'oxygène).

2. Lorsque l'utilisateur inspire, l'oxygène gazeux passe du réservoir au masque par des conduits, des clapets de retenue et des régulateurs. Le gaz expiré traverse une couche d'extraction de l'anhydride carbonique pour ensuite circuler de nouveau dans le système. L'oxygène gazeux à haute pression provient d'une bouteille à air comprimé et passe dans un détendeur puis dans un réservoir. Dans le cas de l'oxygène liquide, il est transformé en oxygène gazeux à basse pression puis acheminé dans un réservoir.

3. Ces appareils, aussi appelés à oxygène chimique solide, sont en général pourvus d'une cartouche de superoxyde de potassium (KO_2) qui assèche l'air, fixe le dioxyde de carbone par réaction chimique, tout en libérant de l'oxygène. Cet oxygène passe dans un sac respiratoire où l'utilisateur puise l'air qu'il inspire. Le gaz respiré retourne au boîtier filtrant et le processus reprend jusqu'à épuisement des produits chimiques qui produisent l'oxygène.

Limites d'utilisation

Les appareils de protection respiratoire autonomes sont utilisés en cas de déficit en oxygène, de concentrations élevées ou inconnues de gaz ou de vapeurs, en présence de particules toxiques ou en situation d'urgence. Les appareils sont homologués pour l'entrée et la sortie dans une atmosphère dangereuse ou uniquement pour l'évacuation et cet agrément porte sur l'ensemble du système (selon les normes européennes et américaines). Seuls les appareils à pression positive peuvent être utilisés dans les situations constituant un DIVS. En situation d'urgence, tous les appareils autonomes sont utilisables pour l'évacuation. Les appareils à circuit ouvert ont jusqu'à 60 minutes d'autonomie, les appareils à circuit fermé jusqu'à 4 heures. Les appareils ayant moins de 15 minutes d'autonomie ne peuvent être utilisés que dans les situations d'évacuation d'urgence. Tous les équipements, sauf ceux d'évacuation, doivent comporter un indicateur de temps de service pour signifier qu'il ne reste que 20 % à 25 % de la réserve d'air. Les instructions du fabricant en ce qui concerne le choix, l'utilisation, l'entretien et le chargement des bonbonnes doivent être suivies. L'air utilisé pour remplir les bonbonnes doit respecter les normes relatives à la qualité de l'air comprimé respirable [53, 63, 64]. Ces appareils sont d'un maniement complexe, les utilisateurs doivent donc recevoir une formation spécifique [5, 9].

Association d'un appareil à adduction d'air avec un système autonome auxiliaire

Les appareils à adduction d'air peuvent être associés à une réserve autonome d'air dans les situations comportant le risque de perdre la source d'air, laissant l'utilisateur sans protection. Ces appareils ne peuvent pas être utilisés dans des situations DIVS. L'association d'un système à adduction d'air avec un système autonome permet de pénétrer dans une atmosphère pauvre en oxygène ou à concentration élevée en gaz et en vapeurs et de l'évacuer si l'alimentation par le conduit d'air fait défaut. Lorsqu'une personne doit entrer dans une atmosphère DIVS, l'appareil de protection respiratoire autonome doit avoir une réserve d'air d'au moins 15 minutes et pas plus de 20 % de cette réserve ne doit être utilisée. Il est également possible d'utiliser cette réserve pour se déplacer temporairement d'une ligne d'air à l'autre dans une atmosphère dangereuse [5].

■ Sélection d'un appareil de protection respiratoire

Une description plus complète des appareils de protection respiratoire peut être consultée dans différents ouvrages dont le *Guide des appareils de protection respiratoire de l'IRSST* [65]. Nous proposons maintenant une démarche simplifiée pour sélectionner un appareil. Plusieurs organigrammes de sélection détaillés existent : le *NIOSH Respirator Decision Logic* se trouve dans un guide sur la protection respiratoire en milieu industriel publié par le NIOSH [5], le guide de sélection des appareils à filtre à particules approuvés par le 42CFR, partie 84 [54], la norme CSA [9], au Québec *Le Guide pratique de protection respiratoire de l'IRSST* [62] et en France le guide de l'INRS [4].

La figure 6.13 résume les critères de sélection d'un appareil de protection respiratoire.

Le choix d'un bon appareil de protection respiratoire est essentiel pour assurer la protection du travailleur. Plusieurs critères de sélection permettent de faire de ce choix.

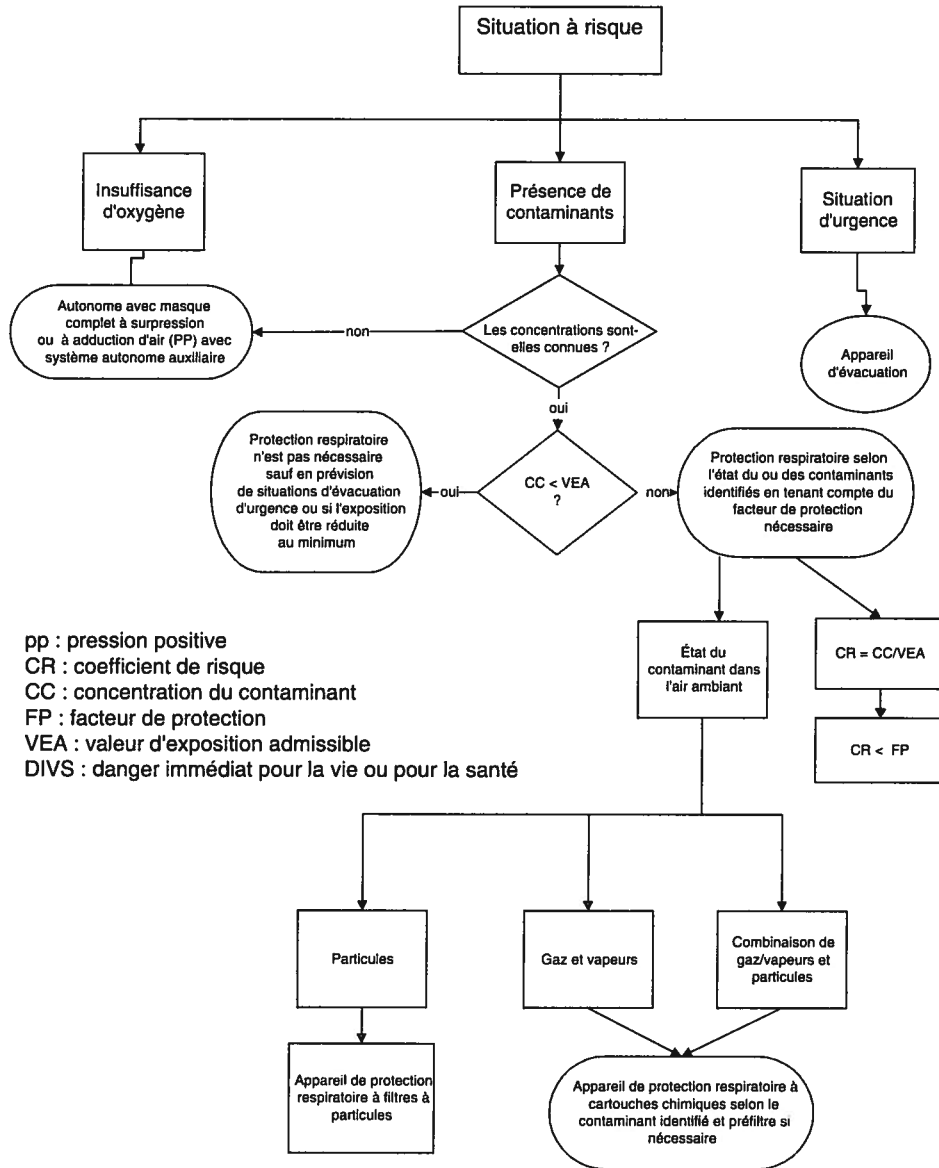


Figure 6.13 – Organigramme simplifié pour la sélection d'un appareil de protection respiratoire.

Niveau d'oxygène dans l'air

La zone de travail doit contenir suffisamment d'oxygène. Les normes européennes spécifient que la concentration en volume d'oxygène ne doit pas être inférieure à 16 % ; les normes américaines la fixent à 19,5 %.

Types de contaminants présents ou potentiellement présents

Les contaminants et les paramètres physiques, chimiques et toxicologiques les concernant doivent être identifiés.

État physique des contaminants dans l'air ambiant

La forme sous laquelle se présente le contaminant doit être établie : poussière, fumée, brouillard, gaz ou vapeur ; ce qui peut influencer le choix du type de matériau filtrant à utiliser. Un ou plusieurs contaminants peuvent, dans certains cas, être présents sous des états différents. En présence de poussières et de vapeurs, un appareil associant les deux types de protection est indispensable.

Concentration des contaminants dans l'air et évaluation du risque

Des échantillons des poussières, des fumées, des brouillards, des gaz et des vapeurs présents dans le milieu de travail doivent être prélevés et des analyses par des méthodes reconnues seront réalisées. Une fois les résultats obtenus, certaines références peuvent être consultées pour évaluer les risques pour la santé en fonction du contaminant présent :

- le NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards [66] ;
- les fiches toxicologiques ;
- les fiches signalétiques de données de sécurité ;
- les fiches d'information établies par les fabricants d'appareils ;
- les valeurs des contaminants dans l'air qui ne peuvent être dépassées dans la zone respiratoire du travailleur.

Conditions d'exposition

L'humidité, la température ambiante et la pression sont des éléments intervenant dans le choix d'un appareil de protection respiratoire ou d'une pièce faciale. Le bon fonctionnement de celui-ci ou la fréquence du changement des éléments filtrants (filtre, cartouche, boîtier filtrant) sont également des points importants. Ce choix peut également être influencé par les conditions de travail comme la tâche à accomplir, sa durée et sa fréquence, la mobilité nécessaire, la quantité d'efforts déployés et le confort de l'utilisateur.

La configuration physique des lieux peut influencer le choix de l'appareil de protection respiratoire. Une zone de travail étroite peut restreindre l'utilisation des appareils autonomes, il sera alors plus facile de porter un appareil à adduction d'air avec une réserve autonome. De même, il sera difficile d'utiliser des conduits d'adduction d'air en présence de machines mobiles pouvant abîmer les conduits non protégés.

Les températures très froides sont sources de difficultés lors de l'utilisation d'appareils de protection respiratoire : masques embués, durcissement des pièces en matériaux souples, valves collées. Certaines mesures peuvent diminuer les effets sur les appareils, comme l'installation d'un déflecteur interne détournant l'air exhalé en évitant qu'il entre en contact avec la visière froide du masque et l'embue. De même, les utilisateurs recevront une formation complète concernant l'utilisation et les capacités des appareils à ces températures extrêmes, particulièrement pour les appareils autonomes [9].

Dans certaines conditions de travail, la communication verbale est nécessaire, mais les difficultés de compréhension peuvent provoquer des mouvements faciaux exagérés, un déplacement du masque et une diminution de l'étanchéité. Certains équipements facilitent la communication : appareils possédant une membrane phonique ou un diaphragme de communication.

Le choix de la pièce faciale (p. ex. demi-masque, masque complet, cagoule) dépend des essais d'ajustement, du rythme de travail, du type d'activité, du risque d'irritation des yeux et d'absorption des contaminants par la peau.

Facteur de protection

Le niveau de protection offert par l'appareil est un facteur de choix déterminant. Ce niveau de protection, appelé facteur de protection, est défini comme le

rapport des concentrations de contaminant mesurées à l'extérieur de l'appareil de protection respiratoire (C_e) et à l'intérieur de celui-ci (C_i) :

$$FP = C_e/C_i$$

Chaque catégorie d'appareils a un facteur de protection qui indique son niveau d'efficacité. Plus le facteur de protection est élevé, meilleur est le degré de protection offert par l'appareil. Les recommandations et les estimations des facteurs de protection peuvent être différentes d'un pays à l'autre pour une même catégorie d'appareil. Il est donc important de consulter des sources d'information pertinentes. À titre d'exemple, le tableau 6.8 donne les facteurs de protection recommandés aux États-Unis et au Canada.

Tableau 6.8 – Facteurs de protection caractéristiques de différents appareils (selon les normes CSA Z94.4-93 [9] et ANSI Z88.2-1992 [8])

Types d'appareil de protection respiratoire	Types de masque				
	Quart de masque	Demi-masque ¹	Masque complet	Casque/cagoule	Masque souple
Épuration d'air	5	10	100		
Autonome à circuit ouvert à la demande ²		10	100		
À conduit d'adduction d'air à la demande		10	100		
Épuration d'air à ventilation motorisée		50	1 000 ³	1 000 ³	25
À conduit d'adduction d'air à surpression (pression positive)		50	1 000		
À conduit d'adduction d'air à débit constant		50	1 000	1 000	25
Appareil autonome à circuit ouvert à surpression (pression positive)			4		
Appareil autonome à circuit fermé (pression positive)			4		
Appareil de protection respiratoire pour l'évacuation ⁵					
Appareil de protection respiratoire à épuration d'air combiné à un appareil de protection respiratoire à adduction d'air ⁶					
À conduit d'adduction d'air combiné à un appareil de protection respiratoire autonome ⁶					

1. Selon la norme ANSI Z92.2-1992, un facteur de protection de 10 peut être attribué aux pièces faciales filtrantes (masques jetables) et aux demi-masques avec pièce en élastomère.

2. Les appareils autonomes à la demande ne doivent pas être utilisés pour les situations de lutte contre un incendie ni dans des atmosphères DIVS.

3. Les facteurs de protection caractéristique indiqués le sont pour des appareils munis de filtres à haute efficacité et pour des adsorbants (cartouches et boîtiers). Dans le cas de filtres pour la poussière, le facteur de protection caractéristique sera de 100. Avec la nouvelle norme 42 CFR, Partie 84, les appareils à épuration d'air à ventilation motorisée utilisant des filtres ne seront approuvés que pour des filtres à haute efficacité.

4. Les appareils autonomes assurent le facteur de protection le plus élevé mais, en simulation de travail, tous les utilisateurs n'obtiennent pas cette performance d'un facteur de protection de 10 000. C'est pourquoi on ne peut accorder un FPC définitif à cette catégorie d'appareils. Lorsque l'évaluation des concentrations dangereuses est possible, on devrait utiliser un FPC d'au plus 10 000.

5. Les facteurs de protection caractéristique ne s'appliquent pas aux appareils d'évacuation.

6. Le facteur de protection caractéristique des appareils combinés devrait être établi d'après le mode d'utilisation.

Coefficient de risque

Le coefficient de risque (CR) définit le facteur de protection minimum à obtenir et est déterminé par la concentration du contaminant dans l'air (CC) divisée par la valeur limite d'exposition (VLE).

$$CR = CC/VLE$$

Le facteur de protection du respirateur devra être supérieur à cette valeur.

L'utilisateur

Pour l'utilisateur, les paramètres suivants sont à prendre en compte :

- son état de santé;
- ses connaissances sur l'utilisation des appareils de protection respiratoire;
- la surcharge de travail occasionnée par le port d'un appareil de protection respiratoire.

Respirateur pour les gaz et les vapeurs : exemples de sélection

Situation A

Une évaluation des contaminants dans l'air est effectuée lors de la fabrication d'articles en fibre de verre. On constate que le mouleur est exposé à 200 ppm de styrène. Quel respirateur choisir? Les conditions de température et d'humidité sont normales. Le travailleur a une charge de travail moyenne et un rythme respiratoire régulier (16 à 20 respirations à la minute).

Il faut tout d'abord s'assurer :

- qu'il y a suffisamment d'oxygène pour qu'un appareil de protection respiratoire à épuration d'air (filtrant) puisse être utilisé;
- que le contaminant n'est pas un produit cancérigène;
- que les concentrations sont connues.

On compare ensuite la valeur mesurée à la limite d'exposition maximale autorisée. Dans cet exemple, nous utiliserons la valeur de 50 ppm selon les recommandations du *NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards*. Les concentrations présentes étant plus élevées que les concentrations admises, l'utilisation d'un respirateur est nécessaire.

La concentration DIVS pour le styrène est de 700 ppm [66]. La concentration présente est inférieure à la concentration DIVS, il n'est donc pas obligatoire d'utiliser les respirateurs autonomes. La voie cutanée, y compris les yeux, contribue de façon potentiellement significative à l'exposition globale. Il faut donc prévoir une protection de la peau et des yeux, entre autre, en portant un masque facial complet.

Détermination du coefficient de risque et du facteur de protection

Dans cet exemple, le coefficient de risque pour le styrène est de 200 ppm/50 ppm = 4. Le facteur de protection du respirateur choisi doit être plus élevé que le coefficient de risque. Selon cette seule valeur, un demi-masque est approprié, mais comme il faut tenir compte de la protection des yeux, un masque complet est recommandé.

Le contaminant présent dans l'air étant sous forme de vapeur, l'utilisation de cartouches chimiques pour les vapeurs organiques est recommandée. Selon l'agrément du NIOSH, ces cartouches sont autorisées pour une concentration maximale de 1 000 ppm sans dépasser la concentration DIVS, c'est-à-dire 700 ppm dans le cas du styrène.

Temps de service des cartouches

À partir de la concentration du contaminant, du type de cartouche et de la charge de travail, on peut établir une courbe de temps de service de la cartouche (figure 6.14).

À partir de cette courbe, le temps de claquage de la cartouche est estimé à environ 21 heures d'utilisation. Il faut donc prévoir les changements de cartouches en fonction de cette valeur, toutes les autres conditions étant identiques (humidité et température normales, rythme de travail). La fréquence de changement est une estimation. La détection d'odeur ou une irritation des voies respiratoires implique de changer les cartouches plus tôt.

Situation B

Dans une situation de travail, plusieurs contaminants peuvent être présents. On mesure dans la zone de travail 200 ppm de styrène, comme dans l'exemple précédent, et en plus 600 ppm d'acétone.

La même démarche que dans la situation A est utilisée. Après avoir vérifié la quantité d'oxygène dans l'air, la cancérogénéité et les concentrations de contaminant, on compare les valeurs mesurées aux limites maximales d'exposition. Pour l'acétone, cette valeur est de 750 ppm. La concentration de l'acétone est inférieure à la valeur d'exposition maximale autorisée, mais la présence de 200 ppm de styrène crée les mêmes conditions que dans la situation A. Les concentrations présentes étant plus élevées que les concentrations admises, l'utilisation d'un respirateur est nécessaire.

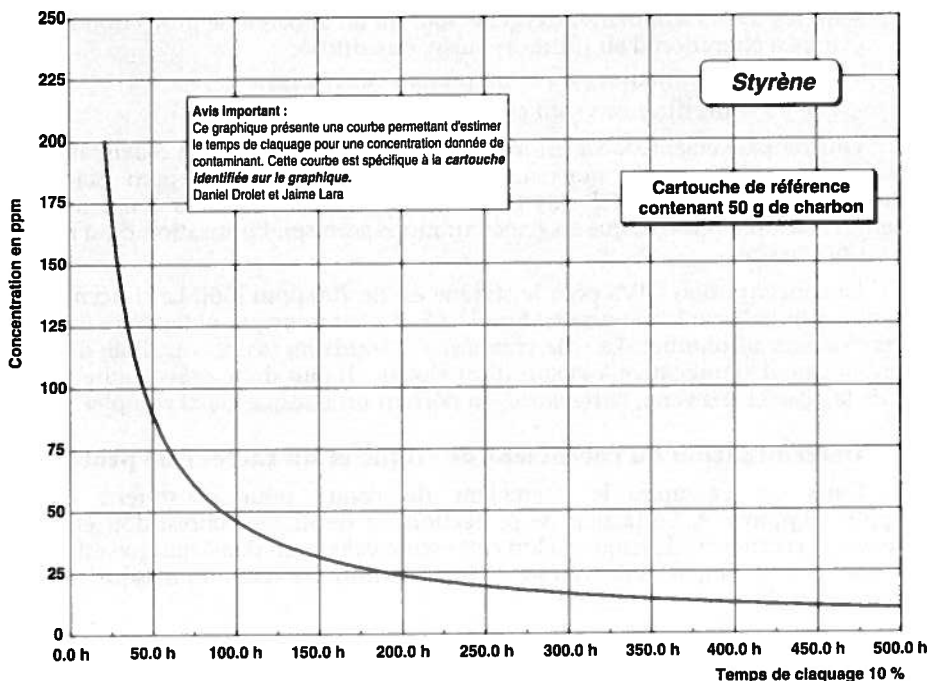


Figure 6.14 – Courbe de claquage du styrène [62].

La concentration DIVS pour l'acétone est de 2 500 ppm et celle du styrène de 700 ppm. Les concentrations présentes sont inférieures à leurs concentrations DIVS respectives, l'utilisation d'un respirateur autonome n'est donc pas obligatoire. Comme dans l'exemple A, il faut prévoir une protection de la peau et des yeux en portant un masque facial complet.

Détermination du coefficient de risque et du facteur de protection

Selon le même raisonnement que dans l'exemple A, on choisira un appareil à épuration d'air avec cartouches chimiques et masque complet.

Temps de service

La présence d'acétone entraîne des changements importants dans l'estimation du temps de service des cartouches chimiques. Dans le cas de mélanges de solvants, tous les contaminants s'adsorbent simultanément à la surface du charbon. Lorsqu'il ne reste plus de place, le solvant le plus volatil claqué la cartouche. L'acétone est plus volatile que le styrène (le point d'ébullition de l'acétone étant plus bas que celui du styrène). Pour évaluer cette durée, on additionne la concentration du styrène à celle de l'acétone et l'évaluation se fait comme si nous avions 800 ppm d'acétone.

La figure 6.15 permet d'évaluer le temps de claquage de l'acétone à une concentration de 800 ppm. Ce qui donne une durée d'environ 2,5 heures d'utilisation, nettement inférieure à la situation A. Les changements de cartouches se feront en fonction de cette valeur, toutes les autres conditions étant identiques (humidité et température normales, rythme de travail). La grille horaire de changement de cartouche est basée sur une estimation. La détection d'odeur ou une irritation des voies respiratoires entraînera un changement des cartouches plus précoce.

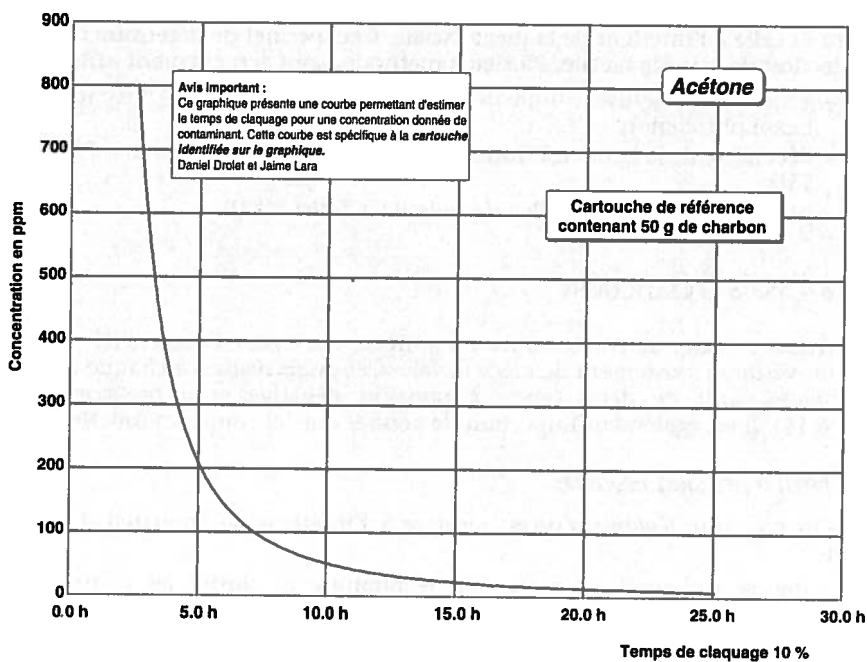


Figure 6.15 – Courbe de claquage de l'acétone additionné de styrène [62].

■ Essais d'ajustement

Pour être efficace, un appareil doit être parfaitement ajusté sur le visage en formant un joint étanche, l'air contaminé ne devant pas pénétrer à l'intérieur de la pièce faciale par les bords du masque.

Lors du choix d'un appareil, des essais d'ajustement doivent être réalisés. Il en sera de même avant chaque utilisation, en cas de changements dans les conditions physiques de l'utilisateur (perte ou gain de poids significatif, cicatrice, modifications de la dentition) ou si un nouvel appareil est choisi.

● Essais d'ajustement qualitatifs

Ces essais consistent à exposer l'utilisateur à une fumée irritante, une vapeur odorante ou une autre substance appropriée. Celui-ci doit détecter l'infiltration de cette substance à l'intérieur du masque. Ces tests permettent de vérifier les capacités de l'utilisateur à détecter une odeur ou un goût en cas de mauvais ajustement de la pièce faciale ou d'infiltration. On utilise les substances suivantes :

- acétate d'isoamyle¹;
- saccharine;
- bitrex;
- fumée irritante.

● Essais d'ajustement quantitatifs

Ces tests consistent à exposer l'utilisateur à une atmosphère contenant un agent d'essai et à en mesurer l'infiltration. Ils permettent de quantifier le facteur de protection réel de l'appareil. On compare la concentration du contaminant dans l'air ambiant et celle à l'intérieur de la pièce faciale. Ceci permet de déterminer le facteur de protection de la pièce faciale. Plusieurs méthodes sont actuellement utilisées :

- génération d'aérosol : huile de maïs, chlorure de sodium, DEHP (di-2-éthylhexyl phthalate);
- décompte de la condensation des nucléis (*PortaCount : Respirator Fit Tester* de TSI);
- pression négative contrôlée (*Dynatech Fit Tester 3000*).

● Essais d'étanchéité

Avant d'entrer dans une zone contaminée, des essais d'étanchéité sont effectués pour vérifier l'ajustement de pièce faciale. Ces essais réalisés à chaque utilisation de l'appareil sont de deux types, à pression négative et à pression positive (figure 6.16). Il est également important de vérifier que les soupapes fonctionnent.

Essai à pression négative

On crée une légère pression négative à l'intérieur de l'appareil de la façon suivante :

- mettre l'appareil de protection respiratoire et ajuster les courroies pour qu'elles soient serrées sans provoquer de gêne;

1. Produit utilisé dans les essais d'ajustement qualitatifs et possédant une odeur de banane qui permet de déceler les infiltrations de contaminants dans le masque. On l'utilise généralement à une concentration de 100 ppm.

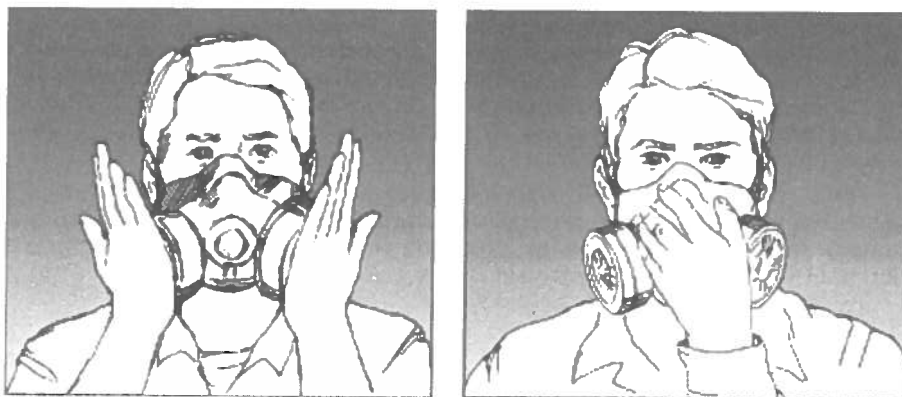


Figure 6.16 – Essais d'étanchéité à pression négative et à pression positive.

- recouvrir les orifices des cartouches avec les mains ou un sac en plastique; dans certains cas, il peut être nécessaire de les retirer pour recouvrir la soupape intérieure; avec un appareil motorisé ou à adduction d'air, il faut débrancher le conduit ou fermer l'arrivée d'air;
- inhaler légèrement pour créer un vide;
- retenir la respiration pendant dix secondes ou selon les instructions du fabricant.

Si l'essai est réalisé correctement et que l'ajustement est bon, la pièce faciale doit s'affaisser légèrement vers le visage et rester dans cette position. L'air ne doit pas s'infiltrer à l'intérieur. Si tel n'est pas le cas, il faut réajuster le masque et recommencer l'essai. Il est également possible que la taille de la pièce faciale ou le modèle d'appareil ne convienne pas.

Essai à pression positive

Cet essai doit être réalisé après l'essai d'étanchéité à pression négative :

- recouvrir l'ouverture de la soupape d'expiration avec la paume de la main;
- souffler légèrement de l'air dans la pièce faciale;
- tenir une dizaine de secondes ou suivre les instructions du fabricant.

Si l'étanchéité est bonne, la pièce faciale bombe légèrement. Sinon, il faut réajuster l'appareil de protection respiratoire et recommencer l'essai.

La configuration de certaines pièces faciales ne permet pas de réaliser ce type d'essai. Il faut alors se référer aux recommandations du fabricant.

■ Entretien, nettoyage et stockage des appareils

Le programme général de protection respiratoire doit établir un programme d'entretien, de nettoyage et de stockage des appareils. Ce programme doit également fixer la formation des utilisateurs et du personnel. Il doit contenir les éléments suivants :

- entretien, nettoyage et désinfection des appareils de protection respiratoire;
- vérification, mise à l'essai et réparation des appareils;
- stockage;

- tenue des registres.

Les utilisateurs doivent vérifier, avant et après chaque utilisation, l'appareil qui leur a été confié. Une fois les opérations de nettoyage et de désinfection faites suivant les recommandations du fabricant et les normes en vigueur [9], on doit vérifier que l'appareil est en bon état de fonctionnement, si des réparations s'imposent ou s'il doit être mis hors service.

Le stockage des appareils doit les protéger contre la poussière, le soleil, la chaleur, l'humidité excessive, les produits chimiques, les dommages mécaniques, l'ozone, le froid extrême, la vermine, l'huile, la graisse, la déformation des pièces en caoutchouc ou en élastomère.

● Programme de protection respiratoire

Le programme de protection respiratoire comprend :

- une formation du personnel à l'entretien, l'inspection, le nettoyage et l'évaluation des appareils;
- une sélection des appareils en fonction du risque;
- une utilisation des appareils selon les recommandations du fabricant;
- des essais d'ajustement;
- un contrôle environnemental;
- si possible, une évaluation du facteur de protection dans le milieu de travail permettant de confirmer le facteur de protection attendu de l'appareil utilisé;
- une explication des risques pour la santé.

Ce programme décrit de façon précise les différentes étapes permettant d'assurer la sécurité et la santé des travailleurs. Ces procédures écrites sont accessibles et disponibles à tout moment et régulièrement mises à jour. Ce programme doit sensibiliser le personnel à l'importance de la protection respiratoire.

Il est de la responsabilité de l'employeur de s'assurer de la bonne qualité du milieu de travail et de la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs. Un responsable de l'application du programme de protection respiratoire est nommé; il a pour fonction d'évaluer le milieu de travail, d'identifier les risques et d'apporter si besoin les corrections nécessaires à leur élimination. Si l'utilisation d'appareils de protection s'avère nécessaire, ce responsable pourra se faire assister par des spécialistes dans le choix des appareils et le suivi du programme de protection. Il devra ensuite vérifier la bonne application du programme, la disponibilité des appareils et leur fonctionnement, les procédures d'urgence, les besoins en formation et la sensibilisation du personnel.

L'employé est responsable de l'utilisation et de l'entretien de son appareil de protection et doit se conformer aux instructions et à la formation reçues. Il doit prendre toutes les précautions pour éviter de l'endommager et signaler immédiatement tout bris ou mauvais fonctionnement. L'employé devrait se sentir responsable de sa sécurité et de sa santé et de celles des autres travailleurs.

■ Formation

Tout utilisateur d'appareils de protection respiratoire doit suivre une formation lui permettant de comprendre le risque auquel l'exposent les contaminants de son milieu de travail et la protection qu'offre l'appareil utilisé. Ceci s'applique également aux appareils servant à l'évacuation et aux situations d'urgence. La formation reçue par chaque employé sera consignée dans un registre.

Bibliographie

1. AIHA. — *Respiratory Protection. A Manual and Guideline*. American Industrial Hygiene Association, AIHA Press, Fairfax, 1993.
2. DiNardi S.R. — *The Occupational Environment. Its Evaluation and Control*. American Industrial Hygiene Association, AIHA Press, Fairfax, 1997.
3. Gouvernement du Québec. — *Règlement sur la santé et la sécurité du travail (RSST)*. Éditeur officiel du Québec, Québec, 2001.
4. INRS. — *Les Appareils de protection respiratoire, choix et utilisation*. Institut national de recherche et de sécurité, Paris, 1994.
5. NIOSH. — *Guide to Industrial Respiratory Protection* (DHHS/NIOSH Pub. No. 87-116), National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, 1987.
6. DHHS. *Code of Federal Regulations, 42 CFR, Part 84, Respiratory Protective Devices*. Department of Health and Human Services, Washington, 1996.
7. OSHA. — *United States Department of Labor. Occupational Safety and Health Standards for General Industry, 29 CFR Part 1910.1017*. Occupational Safety and Health administration, Washington, 1993.
8. ANSI. — *American National Practices for Respiratory Protection (ANSI Z88.2-1992)*. American National Standard Institute, Washington, 1992
9. CSA. — *Choix, entretien et utilisation des appareils de protection respiratoire (norme CSA Z94.4-93)*. Association canadienne de normalisation, Toronto, 1993.
10. Directive 89/686/CEE. — *Équipements de protection individuelle*. Journal officiel des communautés européennes L399 du 30 décembre 1989 (modifié en 1993 et 1996).
11. Directive 89/656/CEE. — *Prescriptions minimales de sécurité et de santé pour l'utilisation par les travailleurs au travail d'équipements de protection individuelle*. Journal officiel des communautés européennes L393 du 30 décembre 1989.
- Normes du Comité européen de normalisation (CEN), (www.cenorm.be), Comité technique 79
12. EN 1061 : 1996 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire pour l'évacuation. Appareils de protection respiratoire isolants autonomes à circuit fermé. Appareils d'évacuation à oxygène chimique (NaClO₃). Exigences, essais, marquage.
13. EN 1146 : 1997 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire pour l'évacuation. Appareils de protection respiratoire isolants autonomes à circuit, à air comprimé avec cagoule (appareils d'évacuation à air comprimé avec cagoule). Exigences, essais, marquage.
14. EN 12083 : 1998 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Filtres avec tuyaux respiratoires (filtres non montés sur un masque). Filtres à particules, filtres antigaz et filtres combinés. Exigences, essais, marquage.
15. EN 12941 : 1999 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Appareils filtrants à ventilation assistée avec casque ou cagoule. Exigences, essais, marquage.
16. EN 12942 : 1999 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Appareils filtrants à ventilation assistée avec masques complets, demi-masques ou quarts de masques. Exigences, essais, marquage.
17. EN 136 : 1998 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Masques complets. Exigences, essais, marquage.
18. EN 137 : 1993 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Appareils de protection respiratoire autonome à circuit ouvert, à air comprimé. Exigences, essais, marquage.
19. EN 138 : 1994 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Appareils de protection respiratoire à air libre avec masque complet, demi-masque ou ensemble embout buccal. Exigences, essais, marquage.
20. EN 139 : 1994 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Appareils de protection respiratoire à adduction d'air comprimé avec masque complet, demi-masque ou ensemble embout buccal. Exigences, essais, marquage.
21. EN 140 : 1998/A1 : 1992 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Demi-masques et quarts de masques. Exigences, essai, marquage (amendement 1 : 1992).
22. EN 141 : 2000 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Filtres antigaz et filtres combinés. Exigences, essais, marquage.

23. EN 142 : 1989 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Ensembles embouts buccaux. Exigences, essais, marquage.
24. EN 143 : 2000 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Filtrés à particules. Exigences, essais, marquage.
25. EN 145 : 1997 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Appareils autonomes à circuit fermé, à oxygène comprimé. Exigences, essais, marquage.
26. EN 145-2 : 1992 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Appareils de protection respiratoire autonomes à circuit fermé, à oxygène comprimé pour utilisation particulière. Exigences, essai, marquage.
27. EN 146 : 1991 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Appareils filtrants contre les particules à ventilation assistée avec casques ou cagoules. Exigences, essais, marquage.
28. EN 147 : 1991 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Appareils filtrants contre les particules à ventilation assistée avec masques complets, demi-masques ou quarts de masques. Exigences, essais, marquage.
29. EN 149 : 1991 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Demi-masques filtrants contre les particules. Exigences, essais, marquage.
30. EN 1827 : 1999 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Demi-masques sans soupape inspiratoire et avec filtres démontables, contre les gaz, contre les gaz et les particules, ou contre les particules uniquement. Exigences, essais, marquage.
31. EN 250 : 2000 (CEN/TC 79). — Appareils respiratoires. Appareils de plongée autonomes à air comprimé et à circuit ouvert. Exigences, essais, marquage.
32. EN 269 : 1994 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Appareils de protection respiratoire à air libre à assistance motorisée avec cagoule. Exigences, essais, marquage.
33. EN 270 : 1994 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Appareils de protection respiratoire à adduction d'air comprimé avec cagoule. Exigences, essais, marquage.
34. EN 271 : 1995 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Appareils de protection respiratoire isolants à adduction d'air comprimé ou à air libre à ventilation assistée avec cagoule utilisés pour les opérations de projection d'abrasifs. Exigences, essais, marquage.
35. EN 371 : 1992 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Filtrés antigaz AX et filtres combinés contre les composés organiques à bas point d'ébullition. Exigences, essais, marquage.
36. EN 372 : 1992 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Filtrés antigaz SX et filtres combinés contre certains composés spécifiques désignés. Exigences, essais, marquage.
37. EN 400 : 1993 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire pour l'évacuation. Appareils de protection respiratoire autonomes à circuit fermé. Appareils d'évacuation à oxygène comprimé. Exigences, essais, marquage.
38. EN 401 : 1993 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire pour l'évacuation. Appareils de protection respiratoire autonomes à circuit fermé. Appareils d'évacuation à oxygène chimique (KO₂). Exigences, essais, marquage.
39. EN 402 : 1993 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire pour l'évacuation. Appareils de protection respiratoire autonomes à circuit ouvert, à air comprimé avec masque complet ou ensemble embout buccal. Exigences, essais, marquage.
40. EN 403 : 1993 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire pour l'évacuation. Appareils filtrants avec cagoule pour l'évacuation d'un incendie. Exigences, essais, marquage.
41. EN 404 : 1993 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire pour l'évacuation. Appareil d'évacuation à filtre. Exigences, essais, marquage.
42. EN 405 : 1992 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Demi-masques filtrants à soupapes contre les gaz ou contre les gaz et les particules. Exigences, essais, marquage.
43. EN 136-10 : 1998 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Masques complets pour utilisation particulière. Exigences, essais, marquage.
44. EN 132 : 1998 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Définitions.
45. EN 133 : 1990 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Classification.
46. EN 134 : 1998 (CEN/TC 79). Appareils de protection respiratoire. Nomenclature des composants.

47. EN 135 : 1998 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Liste de termes équivalents.
48. EN 144-1 : 2000 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Robinet de bouteille. Raccord de queue fileté.
49. EN 144-2 : 1998 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Robinets de bouteille à gaz. Partie 2 : Raccordements de sortie.
50. EN 148-1 : 1999 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Filetages pour pièces faciales. Raccord à filetage standard.
51. EN 148-2 : 1999 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Filetages pour pièces faciales. Raccord à filetage central.
52. EN 148-3 : 1999 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Filetages pour pièces faciales. Raccord à filetage M 45 x 3.
53. EN 12021 : 1998 (CEN/TC 79). — Appareils de protection respiratoire. Air comprimé pour appareil de protection respiratoire isolant.
54. NIOSH. — *NIOSH Guide to the Selection and Use of Particulate Respirators Certified Under 42 CFR 84*. National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, 1996.
55. Revoir W.H., Bien C.T. — *Respiratory Protection Handbook*. Lewis Publishers, New York, 1996.
56. Lara J., Yoon H.Y., Nelson J.H. — The Test of Time : Take Two. *Occupational Health and Safety*, 1994, 9, 7, 16-24.
57. HSE. — *The Selection, Use and Maintenance of Respiratory Protective Equipment. A Practical Guide*. Health and Safety Executive, 1998.
58. ANSI. — *American National Practices for Respiratory Protection (ANSI-K13.1-1973)*. American National Standard Institute, Washington, 1973.
59. OSHA. — *Respiratory Protection Program Guidelines. Directives CPL 2-2.54A, July 14, 2000*. Occupational Safety and Health Administration, Washington, 2000 (www.osha-slc.gov).
60. Lara J., Yoon Y.H., Nelson J.H. — The Service Life of Respirator Cartridges with Binary Mixtures of Organic Vapors, *Journal of the International Society for Respiratory Protection*, 1995, 13, 7-26.
61. Yoon Y.H., Nelson J.H., Lara J. — Respirator Cartridge Service Life : Exposure to Mixtures. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1996, 57, 809-819.
62. Lara J., Vennes M. — *Guide pratique de protection respiratoire*. Commission de la santé et de la sécurité du travail, Québec, 2002. (www.prot.resp.csst.qc.ca/GuidePratique.shtml).
63. CSA. — *Compressed Breathing Air and Systems. CSA Z180.1/00*. Association canadienne de normalisation, Toronto, 2000.
64. Compressed Gas Association. Inc. — *Air Specification G-7.1*. New York, 1972.
65. Lara J., Vennes M. — *Guide des appareils de protection respiratoire utilisés au Québec*. Commission de la santé et de la sécurité du travail, Québec, 2000. (www.prot.resp.csst.qc.ca/GuideTM.shtml).
66. NIOSH. — *NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards*. National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, 1994.

7

Les solvants et la protection de la peau

par J. Lara, L.-P. Durocher

Au chapitre de l'interaction entre l'environnement et la peau, le milieu de travail intervient de façon significative dans de nombreuses situations. Déjà en 1929, Schwartz et Tulipan [1] rapportaient que les solvants étaient parmi les premières causes de dermatoses professionnelles aux États-Unis. Ils situaient la principale barrière de défense contre les irritants cutanés au niveau de cellules cornées de l'épiderme. Cette réalité se confirme encore aujourd'hui, les solvants, anciens ou nouveaux, conservant leur propriété générique d'irritants cutanés et leur utilisation étant répandue dans de très nombreux secteurs d'activité. La prévention des effets nocifs des solvants, manipulés à l'état liquide, passe donc souvent de façon obligée par la protection cutanée, qui intervient à double titre : empêcher le développement de dermatoses professionnelles et autres maladies de la peau, et prévenir le passage percutané pouvant mener à des effets sur d'autres organes. Avant d'aborder la protection cutanée dans ses dimensions techniques, les aspects biologiques de la peau comme voie d'entrée et organe cible sont résumés dans un premier temps dans ce chapitre.

■ Aspects biologiques

● Anatomie et physiologie de la peau

La connaissance des fonctions de la peau s'est précisée au cours du siècle dernier. En 1917, pour Hartzell, la peau ne représentait qu'une membrane élastique d'épaisseur variable recouvrant le corps humain [2]. Les observations se limitaient alors aux composantes anatomiques de la peau.

Aujourd'hui, on divise encore la peau en trois couches : épiderme, derme, hypoderme; cependant, on lui reconnaît de multiples fonctions physiologiques que Archer résume ainsi [3] : la peau fournit une barrière de protection entre l'environnement et le corps, elle empêche la pénétration d'agresseurs chimiques ou biologiques, elle absorbe les radiations solaires, elle prévient la perte d'eau et d'électrolytes corporels, elle maintient la température corporelle. La peau est, de plus, une barrière mécanique souple qui résiste à l'étirement et à la pression. Elle est aussi une barrière dynamique qui peut se réparer lors de blessures mécaniques, chimiques ou thermiques. Elle est enfin reconnue comme le plus large organe actif en immunologie du

corps humain, qui met à contribution non seulement les cellules épidermiques mais aussi les constituants inflammatoires et immunologiques du derme.

La peau constitue une importante ligne de défense de l'organisme humain contre divers facteurs de l'environnement. Elle correspond à une surface d'environ 1,8 m². La peau exerce la fonction de barrière semi-perméable à double sens. Cette fonction est assurée par la couche la plus externe soit l'épiderme et, au sein de celui-ci, les cellules cornées de surfaces (aussi appelées kératinocytes ou cornéocytes) y jouent un rôle clef. L'épiderme est animé d'un processus dynamique qui permet le renouvellement continu des cellules de surface.

L'épiderme est composé de plusieurs assises cellulaires regroupées de l'extérieur vers l'intérieur en couche cornée, couche granuleuse, couche épineuse et couche basale. Les cellules de l'assise basale se divisent en deux à répétition : l'une de ces cellules demeure sur place pour assurer le renouvellement alors que la seconde migre graduellement vers la surface de la peau. Durant ce cheminement, la cellule épidermique subit de nombreuses transformations. Elle perd graduellement son noyau alors que son cytoplasme se condense, pour ne plus former en surface qu'une mince cellule plate étagée en lamelles cornées accolées les unes aux autres. Ces cornéocytes sont entourés d'un ciment lipidique qui a été sécrété dans les corps lamellaires (ou corps d'Odlund) au cours de leur différenciation dans la couche épineuse et dans la couche granuleuse. Pour maintenir son intégrité, la couche cornée doit conserver une certaine hydratation dans ses cellules de surface. La peau renferme des glandes sébacées dont le rôle est de fournir en surface de la peau du sébum, mélange lipidique qui empêche un assèchement accéléré des cornéocytes de surface.

La surface de l'épiderme se renouvelle ainsi en trois semaines environ. Les cellules de surface desquament imperceptiblement pour être aussitôt remplacées. Ce même processus de renouvellement permet de réparer l'épiderme lésé par des agresseurs de l'environnement.

● Absorption percutanée

Bien que son épaisseur soit limitée à dix microns, soit le dixième de l'épaisseur de l'épiderme, la couche cornée constitue le seul rempart contre la pénétration d'agresseurs environnementaux. La pénétration de contaminants par la voie pilo-sébacée joue généralement un rôle négligeable; les orifices folliculaires ne représentent qu'un à deux millièmes de la surface épidermique.

L'absorption percutanée a été étudiée par des techniques *in vivo* et *in vitro* [2]. Des radio-isotopes couplés à une molécule étudiée peuvent servir de traceurs à son absorption à travers la couche cornée *in vivo*. Les évaluations *in vitro* utilisent le plus souvent de la peau excisée en chirurgie ou de la peau de cadavres récents. On peut parfois y substituer de la peau animale mais il existe des différences marquées selon les espèces; les peaux de singe et de porc semblent avoir le plus de concordance avec la peau humaine [4].

Le transport à travers la peau se réalise par diffusion passive et la couche cornée sert de réservoir temporaire aux substances appliquées localement [5]. Lorsqu'à l'état d'équilibre cette diffusion est traduite par la première loi de Fick; ce modèle mathématique indique que le taux de pénétration, par unité de surface, ou flux transcutané, est proportionnel à la concentration appliquée, au coefficient de partage de la substance (soit sa solubilité relative entre la couche cornée et le véhicule dans lequel elle est dissoute), au coefficient de diffusion de la molécule dans la couche cornée et inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche cornée [6, 7].

Fiserova-Bergerova et Pierce ont calculé que, pour une surface de peau exposée correspondant à la surface interne des deux mains, lorsque la valeur du flux transcutané, en mg·cm⁻²·h⁻¹, dépasse 75 % de la valeur limite d'exposition dans l'air, exprimée en mg/L (au lieu de l'habituel mg/m³), alors l'absorption percutanée repré-

sente plus de 30 % de l'absorption respiratoire sur la même période et ne peut pas être négligée [8].

Le tableau 7.1 liste divers solvants industriels reconnus comme pouvant pénétrer de façon significative dans l'organisme à travers la peau, notamment par l'ACGIH aux États-Unis ou la Commission MAK en Allemagne. Les notations de passage percutané de ces organismes alertent l'hygiéniste qu'un prélèvement atmosphérique seul pourrait être insuffisant pour quantifier l'exposition à la substance. Pour certains de ces solvants, une méthode de surveillance biologique de l'exposition, permettant d'intégrer l'absorption cutanée, est disponible.

Tableau 7.1 – Exemples de solvants pénétrant par la peau

Éthers de glycol (tous)
Divers alcools (dont méthylique, propylique, n-butylique)
Divers nitriles (dont l'acrylonitrile)
Hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène, cumène)
Diverses cétones (méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, 2-hexanone)
Hydrocarbures chlorés (tétrachlorure de carbone, tétrachloréthylène)
Divers (N-méthylpyrrolidone, diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, disulfure de carbone, éthylène glycol)

On remarque que ces solvants, par nature liposolubles, sont souvent également polaires et non-dénués d'une certaine hydrosolubilité, combinaison qui est reconnue pour faciliter l'absorption cutanée [5]. Dans le cas du benzène, il s'agit d'une substance relativement peu pénétrante mais associée à une valeur limite d'exposition dans l'air très basse, ce qui augmente l'importance relative de tout passage percutané.

Divers facteurs ont une influence sur le passage percutané : état d'abrasion de la couche cornée, inflammation épidermique (dermite, psoriasis), température, hydratation de la couche cornée, présence d'autres substances (p. ex. le DMSO facilite la pénétration d'autres substances en augmentant la perméabilité de la peau).

● Interaction entre les solvants et la peau

Les solvants dissolvent le sébum de surface de la peau et les lipides de la couche cornée qui en retiennent l'eau. Cela entraîne des altérations physiques et chimiques des membranes cellulaires, menant à une réaction cutanée de défense. Le dommage causé à la barrière épidermique stimule l'épiderme à se renouveler plus rapidement pour réparer le bris de la couche cornée. Ainsi, l'application d'acétone sur la peau entraîne une synthèse accrue d'ADN au niveau des cellules de la couche basale de l'épiderme [9]. De même, le dommage causé à la couche cornée par un irritant stimule une production accrue de cytokines [10, 11] dont l'activation se manifeste cliniquement par une inflammation de la peau. Une étude immuno-histologique de lésions de dermite de contact irritative chronique y confirme une activité mitotique accrue quatre fois plus importante que dans l'épiderme normal [12]. Divers facteurs peuvent moduler l'intensité de cette irritation : nature et concentration de la molécule irritante, fréquence des contacts avec celle-ci, occlusion au site de contact, état d'irritabilité de la peau exposée [6].

Sous ce dernier aspect, toute condition cutanée comportant une sécheresse ou une altération de surface de l'épiderme favorise l'action délétère des solvants sur la peau. De plus, avec l'âge, la réduction de vitesse de réparation de l'épiderme à la suite d'une irritation chimique accroît le risque de dermite de contact irritative par exposition répétitive [13].

Chez tout individu affecté de lésions d'eczéma endogène, le risque de détérioration de son état est accru s'il est exposé à des solvants parce que sa barrière

de défense naturelle est affaiblie. Concrètement, les atopiques sont le plus à risque de se retrouver dans cette situation.

Les porteurs de dermite atopique ou de diathèse atopique présentent une intolérance accrue à l'irritation. L'exposition aux irritants cutanés est le facteur le plus fréquent de détérioration de la dermite atopique [14]. Même en l'absence de lésion active de dermite atopique, la prédisposition génétique demeure un facteur accru de risque. Ainsi, en étudiant l'absorption du xylène, Engstrom et coll. ont observé l'apparition d'un eczéma toxique chez un sujet ayant des antécédents de dermite atopique mais exempt de lésion cutanée au moment de l'expérimentation; ce sujet a présenté un taux d'absorption du xylène trois fois supérieur à la moyenne observée dans le reste du groupe expérimental [15].

● Manifestations cliniques des solvants sur la peau

Dermite de contact irritative

Les solvants sont des dégraissants qui assèchent la peau et, à divers degrés, des irritants cutanés. Il en résulte que la réaction cutanée la plus souvent observée à la suite d'exposition aux solvants est la dermite de contact irritative. Le spectre clinique d'irritation rapporté suite à l'exposition à des irritants cutanés comporte : irritation subjective sans signe objectif, réaction d'irritation transitoire, dermite de contact irritative aiguë, dermite de contact irritative sub-aiguë, dermite de contact irritative chronique [16]. La dermite de contact irritative est une réaction inflammatoire de la peau impliquant des médiateurs chimiques et immunologiques mais sans implication de lymphocytes T-mémoire. À l'encontre, la dermite de contact allergique entraîne la production de lymphocytes T-mémoire à la suite d'une stimulation de lymphocytes T par un antigène (ou haptène).

La dermite de contact secondaire à l'exposition aux solvants est une maladie professionnelle reconnue, identifiable par des signes cliniques. Cependant, le contact d'un solvant avec la peau n'engendre pas toujours une maladie de la peau; il existe des réactions dites sub-cliniques. Celles-ci peuvent n'entraîner qu'un inconfort passager ressenti par l'individu sans signe apparent pour l'observateur. Dans d'autres cas, un érythème passager apparaît mais il disparaît spontanément si cesse l'exposition; on parle alors d'une réaction d'irritation transitoire mais non d'une dermite de contact. Il existe maintenant des techniques permettant de détecter une réaction sub-clinique de la peau avant même que l'œil ne la perçoive. Il s'agit de méthodes non invasives mesurant la perte d'eau trans-épidermique par évaporimètre, l'augmentation du flux sanguin local par laser-doppler et l'hydratation de la peau par capacitance. Ces mesures aident à évaluer des manifestations difficiles à objectiver [6].

La dermite de contact irritative dans chacune de ses manifestations cliniques comporte une sensation de démangeaison ou plus souvent de brûlure.

La dermite de contact en phase aiguë se présente sous forme de macules ou papules érythémateuses formant des plaques parfois indurées ou œdémateuses selon la puissance et la concentration de l'irritant en cause. Des vésicules peuvent apparaître entraînant un suintement de la lésion. En situation extrême, la dermite de contact aiguë peut s'accompagner de plaques noirâtres témoignant de nécrose épidermique.

La dermite de contact irritative subaiguë ou cumulative se développe généralement à la suite d'une exposition répétitive à des irritants de puissance faible ou modérée. On la retrouve le plus souvent chez les travailleurs qui ont conservé l'habitude de se laver les mains avec des solvants. Ainsi, on est-il des peintres nettoyant leurs mains avec des distillats de pétrole, des travailleurs du plastique utilisant de l'acétone, des pressiers en imprimerie qui nettoient leur presse avec des solvants, des mécaniciens nettoyant les pièces d'automobile avec de l'essence. Dans ces cas,

l'action des solvants sur la peau est insidieuse et progressive. Cliniquement, on observe d'abord une sécheresse de plus en plus marquée de la peau puis un érythème suivi de plaques rouges et squameuses avec éventuellement des fissures.

Lorsque l'exposition en phase subaiguë se prolonge, la dermatite de contact irritative chronique apparaît. Sur la zone d'exposition répétitive, la peau présente des plaques érythémato-squameuses lichénifiées et fissurées où l'on retrouve une perte nette de la souplesse cutanée.

Dermite de contact allergique et urticaire

Dans de rares cas, l'implication d'un allergène provoquera l'apparition d'une dermatite de contact allergique après de nombreuses expositions au même allergène. Parmi les solvants allergènes potentiels, on retrouve le d-limonène, la térébenthine, le dioxane, le styrène et certains alcools (p. ex. de très rares cas avec l'éthanol et l'alcool isopropylique) [17, 19]. Notons que l'agent actif pourra dans certains cas être un additif ou un produit de dégradation. L'exposition concomitante à un irritant et à un allergène accroît la réaction de la peau à l'allergène [20]. Cette double exposition peut se produire lors de contact avec des solvants, mais heureusement des allergènes sont rarement impliqués. La confirmation de l'implication d'un allergène s'obtient en recourant à la technique de test épicutané (« *patch test* ») disponible dans un centre spécialisé. La production de lymphocytes T-mémoire spécifiquement sensibilisés lors d'une dermatite de contact allergique permet de retracer l'allergène impliqué même après la guérison des lésions et après de nombreux mois sans nouvelle exposition à l'allergène recherché. Le test reproduira sur la zone exposée une dermatite de contact localisée.

L'urticaire est habituellement une manifestation immunologique de type 1 impliquant des IgE. Certains solvants peuvent produire une urticaire de contact qui peut être de nature immunologique ou non. Ainsi, en est-il de certaines réactions provoquées par des alcools, du trichloréthylène, de la méthyléthylcétone, du naphta, du diméthylsulfoxyde et du xylène [17].

Autres effets

Le développement de lésions cutanées de type sclérodermique a été rapporté suite à l'exposition à des solvants. Sont soupçonnés les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, le perchloréthylène et le trichloréthylène [4, 6]. Des déformations unguéales de type koïlonychie (déformation concave en forme de cuillère) ont été observées suite à l'exposition notamment au trichloréthylène, au perchloréthylène, au benzène, au toluène, au xylène [17].

■ La protection de la peau

● Introduction

Pour protéger la peau d'un contact avec des solvants, on devrait utiliser des vêtements de protection résistant à ces produits (des gants, tabliers, manchons, habits complets ou bottes). Cependant, cette protection, comme toute protection individuelle, ne devrait être utilisée que lorsque aucune autre mesure n'est efficace pour éviter le contact des solvants avec la peau. L'on peut aussi faire usage de vêtements de protection en combinaison avec des mesures de réduction de l'exposition aux solvants.

Lorsque l'on fait référence aux vêtements de protection aux solvants dans ce chapitre, il s'agit en général de tous les matériaux utilisés dans la fabrication de gants, ainsi que des combinaisons, des capuchons anti-éclaboussures, des bottes et autres

vêtements. Cependant, étant donné que la plupart de l'information trouvée dans la littérature porte sur les gants de protection, nous en parlerons ici davantage.

Les matériaux utilisés dans la fabrication des vêtements de protection sont à base de polymères résistant aux produits chimiques. Cependant, ces matériaux ont une résistance limitée qui est fonction du type de polymère et du type de solvant avec lequel il est en contact. *Aucun polymère ne résiste indéfiniment à un solvant directement en contact; le solvant finira tôt ou tard par le traverser.* Il est important d'attirer l'attention du lecteur sur le fait que les fiches signalétiques des solvants (ou fiches de données de sécurité, FDS) font souvent la recommandation de porter un gant « imperméable » lors de la manipulation d'un solvant donné. En fait, aucun matériau utilisé dans la fabrication des vêtements de protection n'a la propriété d'être imperméable aux solvants.

Les matériaux protecteurs peuvent être plus ou moins perméables dépendant des interactions entre le polymère de base et le solvant. Le choix d'une protection cutanée est donc complexe et doit être basé sur des informations valides, trouvées notamment dans des banques d'information [21]. Dans celles-ci l'information provient soit d'essais réalisés dans des laboratoires spécialisés, rapportés dans des articles scientifiques, soit de données fournies par les fabricants eux-mêmes, basées sur leurs propres essais. Il est aussi possible d'obtenir de l'information en s'adressant directement aux fabricants des vêtements de protection.

Malgré le fait qu'il existe une quantité importante d'information dans les bases des données, cette information demeure souvent limitée, car la plupart des résultats rapportés proviennent d'essais réalisés avec des solvants purs alors que les solvants industriels sont le plus souvent des mélanges. De plus, il est physiquement impossible de caractériser la résistance de chaque matériau avec chaque solvant industriel, pur ou mélange. Des approches théoriques, présentées plus loin, prennent en considération le type d'interaction entre solvants et polymère.

● Les matériaux

Les matériaux des vêtements et gants utilisés pour se protéger du contact avec les solvants sont à base de caoutchouc ou de plastique. Parmi les caoutchoucs les plus utilisés pour les gants, on retrouve le néoprène, le caoutchouc nitrile, qui sont synthétiques, et le caoutchouc naturel. Parmi les matériaux plastiques, on retrouve principalement de polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène (PE) et l'alcool polyvinylique (PVA). Dans le cas des matériaux des vêtements de protection, on retrouve notamment le Saranex^{MD}, le Tyvex^{MD} et des matériaux laminés. Une liste des matériaux les plus utilisés dans la fabrication des gants et des vêtements de protection aux solvants est présentée au tableau 7.2.

Tout comme aucun matériau ne peut résister indéfiniment au passage d'un solvant, même s'il a été prouvé expérimentalement qu'il a une résistance très élevée, aucun des matériaux de vêtements de protection ne peut résister à toutes les classes de solvants.

La solubilité d'un solvant dans un polymère est un paramètre déterminant de la résistance du matériau au solvant. Plus la solubilité du solvant dans le polymère sera élevée, plus faible sera la résistance du matériau au solvant et *vice-versa*. Dans certains cas, il est possible de constater visuellement cet effet. Par exemple, lorsqu'un solvant est très soluble dans le matériau d'un gant, le matériau va gonfler provoquant une déformation du gant. Dans d'autres cas, le solvant peut provoquer une dégradation du matériau qui peut résulter en un changement de couleur ou bien l'endommager suffisamment pour une détection visuelle. D'autres fois, le matériau peut avoir une faible résistance au solvant mais aucune déformation ni détérioration du matériau n'est observable. En effet, le solvant peut diffuser très rapidement à travers le matériau sans laisser aucune trace visible ce qui peut souvent induire en erreur sur le niveau de résistance au solvant. Ceci est le cas le plus commun et c'est

Tableau 7.2 – Liste des matériaux les plus utilisés dans les vêtements et gants de protection aux solvants industriels

Nom commercial	Polymère	Compagnie	Type de vêtement
Caoutchouc néoprène	Polychloroprène		Gants/combinaisons/bottes
Caoutchouc nitrile	Copolymère butadiène-acrylonitrile (NBR)		Gants/combinaisons/bottes
PVC	Polychlorure de vinyle		Gants/combinaisons/bottes
PVA	Alcool polyvinylique		Gants
Caoutchouc butyle	Copolymère isobutylène-isoprène		Gants/combinaisons/bottes
Caoutchouc naturel	Poly cis-isoprène		Gants
PE	Polyéthylène		Gants/combinaisons/bottes
Téflon (MD)	PTFE, FEP, PFA	DuPont	Gants/combinaisons/bottes
Tychem (MD)	Laminé, films non-halogénés	DuPont	Combinaisons
Chemrer (MD)	Multicouches sur PP souple	Chemron	Combinaisons
Nomex (MD)	Fibre de polyamide aromatique	DuPont	Combinaisons
Silver Shield (MD)	Film multicouche	Siebe North Inc.	Gants
Viton (MD)	Caoutchoucs fluorocarbonés	DuPont Dow	Gants/combinaisons
Saranex (MD)	Film coextrudé de PE, PVDC et EVA ou EVAC	Dow Chemical	Combinaisons
4H (MD)	Film multicouches PE/EVAL/PE	Safety 4H	Gants
Barricade (MD)	Laminé multicouches	DuPont	Combinaisons
Responder (MD)	Laminé multicouches	Life-Guard	Combinaisons
Trellechem (MD)	Compositions variées (Viton, néoprène, butyle, PVC, etc)	Trelleborg	Combinaisons

PE = Polyéthylène; PP = Polypropylène; PTFE = Polytétrafluoroéthylène; FEP = Plastique éthylène/propylène perfluoré; PFA = Perfluoroalkoxy; EVOH ou EVAL = Éthylène alcool vinylique; EVA ou EVAC = Éthylène acétate de vinyle; PVDC = Chlorure de polyvinylidène; MD = Marque déposée.

pour cette raison que des tests ont été développés pour caractériser la résistance des matériaux aux solvants.

● Caractérisation de la résistance des matériaux aux solvants

Définition de la perméation

La perméation est la diffusion du solvant à travers la membrane de protection. Cette diffusion se fait au niveau moléculaire et le solvant diffusant se trouve à l'état gazeux, dans les espaces vides (« trous ») existant à l'intérieur du polymère.

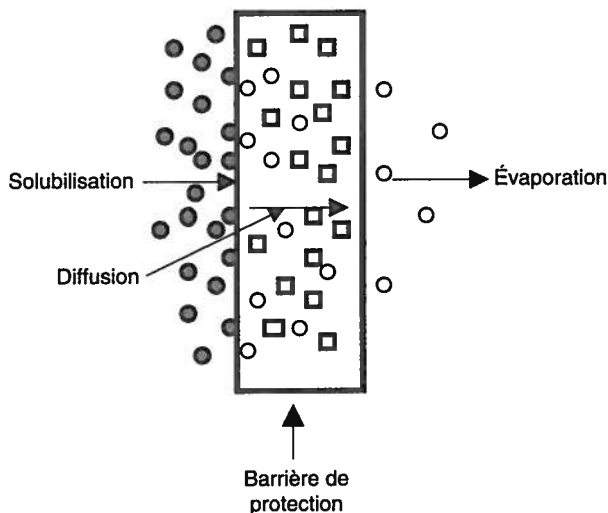


Figure 7.1 - Représentation du phénomène de perméation. Les cercles représentent le solvant (foncé = liquide, clair = gazeux), les carrés les charges minérales pouvant être présentes dans les matériaux de protection.

La perméation est représentée comme un phénomène qui se produit en trois étapes. La première est la solubilisation du solvant à la surface de la membrane de protection; la deuxième est la diffusion des vapeurs du solvant à travers la membrane; la troisième est l'évaporation du solvant à la surface interne de la membrane en contact avec la peau (figure 7.1).

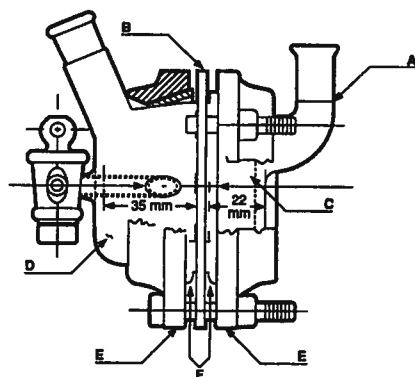
La durée après laquelle les premières traces de vapeur de solvant sont détectées à la paroi interne de la membrane est appelée temps de claquage (ou temps de percée). Le taux de perméation, exprimé en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, décrit la vitesse de diffusion du solvant à l'intérieur du matériau. Ces deux paramètres servent à caractériser la résistance d'un matériau protecteur aux produits chimiques.

Théorie de la perméation

Par analogie avec les gaz et selon la première loi de Fick, le débit massique (J) par unité de surface, ou taux de perméation, d'une substance diffusant à travers une membrane est proportionnel au gradient de concentration dans la membrane entre la paroi externe et la paroi interne du polymère et au coefficient de diffusion (D) de la substance dans le polymère. Le coefficient de diffusion (ou diffusivité) caractérise la mobilité de la molécule dans le matériau et peut s'exprimer en $\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$. La concentration de la substance dépendant elle-même directement de sa solubilité dans le polymère, on voit que les trois paramètres contrôlant le taux de perméation sont la solubilité, le coefficient de diffusion et l'épaisseur de la membrane. Les temps de claquage et taux de perméation peuvent être déterminés expérimentalement à partir d'un test de perméation.

Mesure de la perméation

Le premier test de perméation pour caractériser la résistance des vêtements de protection aux produits chimiques a été normalisé par le comité F-23 on Protective Clothing de l'ASTM en 1987 avec la norme F 739 dont la dernière version date de 1999 [22]. Pour ce test, on utilise une cellule en verre qui est représentée à la figure 7.2.



- A = Niveau du perméant
- B = Échantillon (gant)
- C = Perméant
- D = Milieu collecteur (Volume total ~ 100 ml)
- E = Support des cellules
- F = Joints d'étanchéité

Figure 7.2 - Cellule de perméation de la norme ASTM F739.

Cette cellule a deux chambres séparées, l'une pour loger le liquide (ou gaz) et l'autre pour collecter les vapeurs du solvant qui ont traversé le matériau. Entre les deux chambres, on installe deux joints en Téflon ayant un diamètre interne de 5,08 cm et entre ces joints, on installe le matériau à caractériser. Il existe une version réduite de cette cellule de perméation qui a un diamètre de 2,54 cm qui fera partie de la nouvelle version de la norme ASTM F 739 qui est en révision; cependant la forme de la cellule reste la même. La cellule est logée dans un assemblage en métal qui a trois boulons placés symétriquement qui servent à retenir les deux parties de la cellule et à les serrer pour assurer l'étanchéité lors du test. Une fois le tout installé, on verse le solvant dans la première chambre (« *challenge chamber* ») jusqu'à la remplir. Dans la chambre de collecte (« *collecting chamber* »), on recueille les vapeurs de solvant traversant le matériau pour les envoyer dans un système d'analyse adéquat (p. ex. un détecteur à ionisation de flamme ou un détecteur infrarouge). Pour collecter les vapeurs du solvant diffusant, on fait circuler un gaz ou un liquide qui transporte les vapeurs au détecteur. Généralement, on utilise de l'azote comme gaz collecteur ou alors de l'eau saline pour simuler la transpiration.

Le type d'information obtenu lors d'un test de perméation est représenté à la figure 7.3. Les figures 7.3a et 7.3b correspondent aux résultats de perméation obtenus avec deux types de montage, à circuit ouvert et à circuit fermé. Dans les deux cas, le fluide collecteur est circulé constamment dans la chambre de collecte avec un débit contrôlé.

Dans le montage en circuit fermé (figure 7.3a), le fluide collecteur est amené au système d'analyse pour ensuite être recirculé. La détection des premières traces du solvant définit le claquage. Le taux de perméation est mesuré à l'équilibre, soit lorsque la pente de la courbe est constante, et est proportionnel à cette pente.

La figure 7.3b est la forme la plus classique pour présenter les résultats de perméation. Elle correspond aux résultats obtenus avec un montage expérimental à circuit ouvert, dans lequel le fluide collecteur est éliminé après analyse. La concentration du solvant dans la chambre de collecte augmente exponentiellement après le claquage puis atteint, à l'équilibre, un plateau qui est proportionnel au taux de perméation.

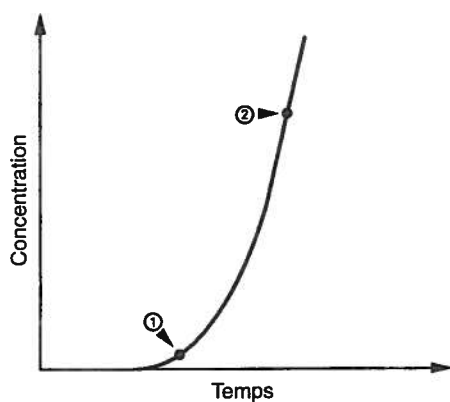


Figure 7.3a

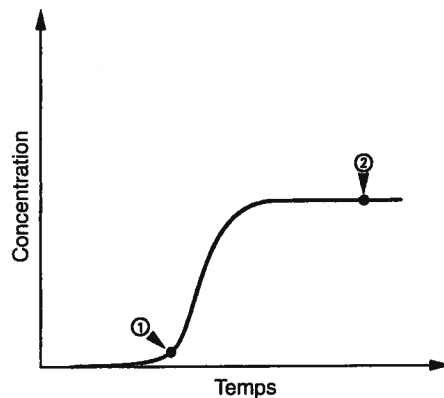


Figure 7.3b

Figure 7.3 - Concentration du contaminant accumulé dans la chambre de collecte lors d'un test de perméation en utilisant un montage à circuit fermé (figure 7.3a) et concentration instantanée obtenue avec montage à circuit ouvert (figure 7.3b). Le point 1 représente le temps de claquage et le point 2 représente le temps où le taux de perméation à l'équilibre peut être calculé.

Les informations obtenues par les tests de perméation servent à déterminer le niveau de résistance d'un matériau au produit chimique et sont utilisées pour la sélection de la meilleure protection cutanée [23]. Plus le temps de claquage est élevé, plus le matériau est résistant au solvant. Un temps de claquage élevé correspond en même temps à un taux de perméation faible.

Il est aussi possible de mesurer la perméation du solvant par une méthode gravimétrique [24]. Dans ce cas, la cellule de perméation n'a qu'une chambre servant à loger le solvant liquide et fermée par le matériau lui-même. Elle est placée sur une balance et le passage du solvant à travers le matériau est suivi par la perte de poids lors de l'évaporation du solvant suivant le claquage.

Interprétation de l'information sur la perméation

L'information qu'on trouve dans les bases de données est présentée en termes de temps de claquage (en minutes) et taux de perméation (en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$). Il est possible qu'on y retrouve des valeurs de temps de claquage très différentes pour une même paire solvant - matériau suivant le niveau de détection du système d'analyse utilisé. La figure 7.4 illustre cette question. Elle représente les courbes de perméation de deux couples solvant-matériau (a et b) avec deux systèmes d'analyse (1 et 2). Dans un cas (courbe a), correspondant à une perméation élevée, le claquage est détecté dans un temps très court et la différence dans les temps de claquage rapportés selon les deux systèmes d'analyse sera petite, même si le système d'analyse 1 est beaucoup plus sensible que le 2. Dans le cas de la courbe b, qui correspond à un taux de perméation plus faible, la différence des limites de détection se fait beaucoup plus sentir et les temps de claquage selon les deux systèmes sont très différents.

Dans un cas extrême, un laboratoire pourra rapporter une valeur de temps de claquage alors que l'autre laboratoire ne pourra pas détecter le passage du solvant à travers le matériau.

Les normes ASTM F 739 [22] et EN 374-3 [25] spécifient que le temps de claquage doit être rapporté à un taux de perméation déterminé. Pour la norme ASTM, le temps de claquage est établi à un taux de perméation de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ et pour la norme européenne, il est à $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$.

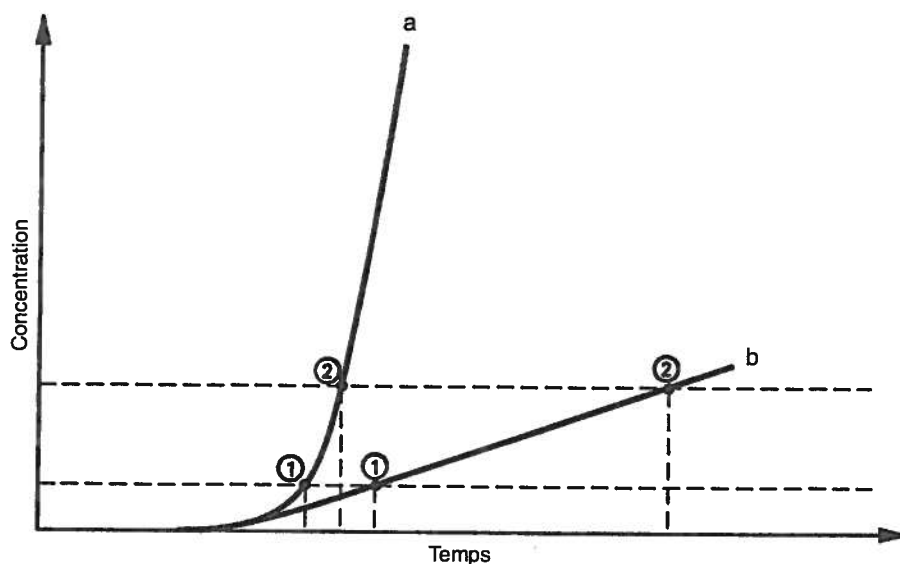


Figure 7.4 – Effet de la limite de détection du système d'analyse sur le temps de claquage rapporté. Les systèmes d'analyse sont identifiés par les numéros 1 et 2.

Présentation de l'information sur la perméation

Voici une liste non exhaustive des sources d'information sur la résistance des matériaux protecteurs aux solvants et leurs adresses Internet :

- Ansell : www.ansell-edmont.com
- Best : www.chemrest.com
- MAPA : www.mapaglove.com/ce/ChemicalSearch.asp
- Kimberly-Clark : www.euro.k-caway.com/fr/index.asp
- Memphis Glove : www.memphisglove.com/permeation_all.html
- NIOSH : www.cdc.gov/niosh/ncpc/ncpc2.html
- University of California : www.ehs.ucsd.edu/lab/glove.htm

Au tableau 7.3, on retrouve des exemples de la forme sous laquelle l'information sur la résistance des matériaux aux solvants est présentée dans les bases de

Tableau 7.3 – Exemple de présentation des résultats de perméation pour des gants de protection

Solvant	Compagnie Modèle	Épaisseur (mm)	Temps de claquage (min)	Niveau* EN 374	Taux de perméation $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$
Toluène	Best, Nitri Solve 727	0,55	26	1	255
Toluène	Best, Viton	0,80	238	4	68
Essence de thérébentine	Ansell, Solvex 37- 145	0,45	30	2	
2-Butoxy-éthanol	Ansell, Barrier	0,07	> 480	6	

*Classification de la résistance des matériaux aux produits chimiques selon la norme EN 374.

Temps de claquage (passage) Niveau 0, < de 10 min; Niveau 1, > de 10 min; Niveau 2, > 30 min; Niveau 3, > 60 min; Niveau 4, > 120 minutes; Niveaux 5 et 6, > 240 minutes.

données et par les fabricants. Nous avons aussi inclus l'information sur le système de classification européen suivant la norme EN 374-3 [25]. En effet, cette norme établit une classification de la résistance des matériaux de sept niveaux, de 0 à 6, selon le temps de claquage.

Autres paramètres à considérer

L'épaisseur. Le taux de perméation est inversement proportionnel à l'épaisseur du matériel. Conséquemment pour un type de matériau d'une même compagnie, plus le matériau est épais plus le temps de claquage est élevé et le taux de perméation est faible. Cependant, il n'est pas possible de comparer la résistance des matériaux de différentes épaisseurs entre différents fabricants à cause des variations dans les procédés de fabrication et la composition des matériaux.

La nature du matériau. La quantité d'information disponible sur la résistance des matériaux aux solvants permet d'orienter le choix vers ceux qui offrent la meilleure protection cutanée en fonction du risque. À titre d'exemple, nous savons qu'un gant, dont le polymère de base est le caoutchouc nitrile (copolymère butadiène – acrylonitrile), ne sera pas résistant à l'acétone ou à des solvants de la famille des cétones comme la méthyléthylcétone ou la méthylisobutylcétone. Peu importe le procédé de fabrication de ce type de gant ou de son épaisseur, ce matériau ne résiste pas à ces solvants. Le guide de sélection de Forsberg et Mansdorf, un guide de poche facile à utiliser, résume l'information de plus de 12 000 tests [26]. Celui de Forsberg et Keith contient de l'information plus détaillée avec les résultats d'environ 10 500 tests de perméation [27]. Le tableau 7.4 présente la résistance des quelques matériaux de protection à certains des solvants les plus utilisés en milieu de travail.

Dans aucun cas on ne devrait utiliser un gant de protection dont le matériau est non résistant à un solvant. Cependant lorsqu'un matériau est résistant au solvant, le choix devra être basé sur les données de temps de claquage. Le choix d'un matériau plus ou moins épais sera déterminé par la durée d'utilisation et le type de manipulation. Par exemple, un gant mince permet une meilleure dextérité, mais il est moins résistant aux solvants. La plupart des gants de protection doivent être considérés comme jetables.

Dégradation du matériau

Au contact du matériau, le solvant peut le dégrader, le gonfler ou diffuser à travers sans le dégrader. En effet, si la solubilité du solvant dans le matériau est importante, des changements dans les propriétés du matériau peuvent être observables. Ceci peut entraîner la destruction du matériau ou bien la perte de ses propriétés physiques (p. ex. perte d'élasticité, matériau devenant cassant, perte de résistance mécanique à la perforation ou à la coupure). Dans ce cas, on parle de dégradation du matériau.

Bien qu'il n'existe pas de méthode normalisée pour caractériser la dégradation d'un matériau par l'action d'un solvant, tout changement des propriétés observables devrait amener à son élimination dans le processus de sélection d'une protection cutanée. Au cas où il n'existe pas d'information sur la résistance du matériau au solvant contre lequel on veut se protéger, un simple test d'immersion pourrait donner l'information sur la dégradation du matériau. La méthode consiste à immerger une pièce du matériau dans le solvant et détecter tout changement (changements de couleur, gonflement ou destruction du matériau) après 5 minutes (niveau 1), 30 minutes (niveau 2), une heure (niveau 3) et quatre heures (niveau 4).

Lorsqu'il n'y a pas de dégradation visuellement observable, il faut déterminer le niveau de solubilité du solvant dans le matériau par pesée. Le matériau immergé dans le solvant est retiré à des périodes de temps régulières et pesé jusqu'à poids constant [28].

Tableau 7.4 – Exemple de résistance des matériaux à des solvants courants (source Réf 26)

Solvants	Matériaux de protection									
	Néoprène	Nitrile	Butyle	Caoutchouc naturel	PVC	PVA	Saranex	Gant laminé*	Téflon	Viton
Toluène	NR	NR	NR	NR	NR	R	NR	R	R	R
Xylènes	NR	NR	NR	NR	NR	R	NR	R	R	R
Styrène	NR	NR	NR	NR	NR	R	NR	R	R	R
Cyclohexane	NR	R	NR	NR	NR	R	R	R	R	R
d-Limonène	NR	R	NR	NR	NR	R	R	R	R	R
Solvant Stoddard	NR	R	NR	NR	NR	R	R	R	R	R
Trichloréthylène	NR	NR	NR	NR	NR	R	NR	R	M	R
Perchloréthylène	NR	M	NR	NR	NR	R	NR	R	R	R
Dichlorométhane	NR	NR	NR	NR	NR	R	NR	R	M	NR
Méthanol	NR	NR	R	NR	NR	NR	R	R	R	R
Isopropanol	R	R	R	NR	M	NR	M	R	R	R
n-Butanol	R	R	R	NR	M	M	M	R	R	R
2-Butoxyéthanol	M	NR	R	M	NR	M	R	R	R	R
1-Méthoxy-2-propanol	R	M	R		M	NR				M
Acétone	NR	NR	R	NR	NR	NR	NR	R	R	NR
Méthyléthylcétone	NR	NR	R	NR	NR	M	NR	R	R	NR
Méthylisobutylcétone	NR	NR	R	NR	NR	R		R	R	NR
Tétrahydrofurane	NR	NR	NR	NR	NR	M	NR	R	R	NR
1,4-Dioxane	NR	NR	R	NR	NR	NR	NR	R	R	NR
N-méthylpyrrolidone	NR	NR	R	M	NR	NR		R		NR
Diméthylformamide	NR	NR	R	NR	NR	NR	M	R	R	NR
Disulfure de carbone	NR	NR	NR	NR	NR	R	NR	R	M	R
Diméthylsulfoxyde	R	NR	R	NR	NR	NR	R	R	R	NR

R = Résistant, recommandé; NR = Non résistant, non recommandé; M = Résistance moyenne, utilisation limitée; PVA = Polyalcool vinylique; PVC = Polychlorure de vinyle; Gant laminé = 4H (MD) de Safety 4H; Barrier (MD) d'Ansell-Edmont; Silver-Shield (MD) de Siebe North Inc.

Les paramètres de solubilité. Définition

Nous avons vu que la solubilité et le coefficient de diffusion sont les facteurs les plus importants déterminant la résistance des matériaux protecteurs aux solvants. La solubilité représente l'affinité d'un solvant pour un matériau et elle est liée à l'énergie d'interaction entre le polymère et le solvant. Plus l'énergie d'interaction entre le solvant et le polymère est élevée, plus la solubilité sera grande et moins résistant sera le matériau au solvant.

Hildebrand [29] a défini en 1949, un paramètre de solubilité δ pour les liquides qui est relié à l'énergie de vaporisation et au volume du liquide :

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} \quad (1)$$

où ΔE est l'énergie de vaporisation et V le volume molaire du liquide. Le rapport $\Delta E/V$ représente l'énergie de cohésion des molécules. Deux liquides seront miscibles si leurs δ sont semblables. Hansen [30] a appliqué ce concept à la solubilité d'un liquide dans un polymère et a considéré que le paramètre δ était la résultante de la contribution de trois types d'interactions, à savoir :

$$\delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (2)$$

où δ_t est le paramètre de solubilité total résultant de la contribution de chacun des paramètres de solubilité :

$$\text{Paramètre de solubilité dû aux forces de dispersion : } \delta_d = \left(\frac{\Delta E_d}{V} \right)^{1/2} \quad (3)$$

$$\text{Paramètre de solubilité dû aux forces polaires : } \delta_p = \left(\frac{\Delta E_p}{V} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Paramètre de solubilité dû à la contribution de liens hydrogène :

$$\delta_h = \left(\frac{\Delta E_h}{V} \right)^{1/2} \quad (5)$$

La résistance des matériaux aux produits chimiques et les paramètres de solubilité

Le niveau de résistance d'un matériau de protection à un agresseur chimique est relié à la différence des paramètres de solubilité entre le produit et le matériau. Pour quantifier le niveau de dissimilarité entre un polymère et un solvant, Hansen [30] a proposé l'équation suivante :

$$A = [4(\delta_d^p - \delta_d^s)^2 + (\delta_p^p - \delta_p^s)^2 + (\delta_h^p - \delta_h^s)^2]^{1/2} \quad (6)$$

Dans cette équation, A représente le facteur de dissimilarité entre le solvant et le polymère et les indices P et S correspondent au polymère et au solvant. Plus la valeur de A est petite, plus la résistance du polymère au solvant est diminuée. En d'autres mots, plus le polymère et le solvant se ressemblent, moins le matériau est résistant.

Les paramètres de solubilité tridimensionnels de Hansen pour les matériaux de protection peuvent être déterminés expérimentalement par différentes techniques (comme par exemple, le gonflement ou le changement de poids des matériaux) en utilisant des solvants dont les paramètres de solubilité sont connus [28]. Cette approche, qui peut être étendue aux mélanges, est très intéressante pour sélectionner les meilleurs matériaux de protection pourvu que les paramètres de solubilité soient connus.

Il existe de l'information sur les paramètres de solubilité pour environ 700 solvants [28]. On retrouve aussi de l'information sur les paramètres des

polymères utilisés dans la fabrication des gants de protection [28, 31]. L'exemple qui suit (tableaux 7.5 et 7.6) montre la corrélation entre le paramètre A calculé avec l'équation 9 et le temps de claquage mesuré par la méthode de perméation ASTM F379.

Tableau 7.5 – Paramètres de solubilité tridimensionnels de Hansen pour quelques solvants et le caoutchouc nitrile (source Réf 31)

Solvant/ Matériau	Paramètres de solubilité de Hansen		
	δ_D (Mpa ^{1/2})	δ_P (Mpa ^{1/2})	δ_H (Mpa ^{1/2})
n-Hexane	14,9	0,0	0,0
Diéthylamine	14,9	2,3	6,1
Tétrahydrofurane	16,8	5,7	8,0
Chlorure de méthylène	18,2	6,3	6,1
Caoutchouc nitrile	17,7	7,5	6,7

Tableau 7.6 – Comparaison du paramètre A calculé avec l'équation 6 et le temps de claquage de certains solvants avec le Nitrile (source Réf 31)

Solvant	Paramètre A	Temps de claquage (minutes)
n-Hexane	11,51	> 360
Diéthylamine	7,67	30
Tétrahydrofurane	2,86	8
Dichlorométhane	1,67	2

On peut conclure que le nitrile a une très bonne résistance au n-hexane, une résistance moyenne à la diéthylamine et n'est pas recommandé pour se protéger contre le tétrahydrofurane et le dichlorométhane (chlorure de méthylène).

● Choix de la protection cutanée

Le choix de la protection cutanée doit être basé sur l'analyse du risque d'exposition aux solvants. Le choix doit être adapté à la tâche réalisée, au type de solvant auquel on est exposé et au niveau d'exposition. Il est aussi important de considérer si les opérations exigent l'utilisation de matériaux résistants aux risques mécaniques (coupures, piqûres, éraflures). Pour les matériaux listés au tableau 7.2, des gants peuvent aussi être fabriqués avec une doublure en textile (par exemple coton ou Kevlar) qui leur confère une meilleure résistance mécanique. Cependant, ces gants sont plus épais, plus rigides ce qui nuit pour des opérations demandant beaucoup de dextérité. Par contre, les gants doublés en coton offrent plus de confort, le coton permettant d'absorber la transpiration.

Parmi les facteurs les plus importants à considérer dans le choix d'un vêtement ou gant de protection l'on retrouve :

- 1 – La tâche à accomplir : les opérations exigent-elles l'utilisation de matériaux ayant de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la coupure, piqûre et abrasion) ou résistants à la chaleur? Ceci peut influencer le choix d'un gant doublé, le type de doublure ou bien un gant non doublé.

- 2 – L'identification des solvants : propriétés irritantes ou allergisantes ou tout autre effet cutané ainsi que le potentiel de pénétration percutanée avec des effets à long terme.
- 3 – Besoins de dextérité et de sensibilité tactile. Ceci peut influencer le choix d'un gant mince.
- 4 – Type d'exposition (occasionnelle, risque d'éclaboussures, ou immersion continue dans des solvants). Le risque d'éclaboussure pourrait favoriser le choix d'un habit complet.
- 5 – Durée de l'exposition. Ceci peut influencer le choix de l'épaisseur du gant. Par exemple si la manipulation d'un solvant ne dure que quelques minutes, il n'est pas nécessaire de choisir un gant dont le temps de claquage est de plus de 8 heures.
- 6 – Existence d'informations sur la résistance des matériaux aux solvants identifiés.
- 7 – Solvant pur ou mélange. Dans le cas d'un mélange de solvants, le choix doit être déterminé par la résistance du matériau au solvant le plus agressif, même s'il se trouve en concentration très faible. Par exemple, dans le cas d'un mélange acétone-n-hexane, un gant en nitrile de 0,37 mm d'épaisseur résiste plus de 480 minutes au n-hexane pur alors qu'il ne résiste que 3 minutes à l'acétone pure. Le nitrile ne doit pas être choisi pour manipuler ce type de mélange. Le seul gant qui pourrait être utilisé dans ce cas est un gant laminé.
- 8 – Réutilisation. En général la décontamination des matériaux des gants suite à un contact avec des solvants toxiques n'est pas recommandée. La plupart des gants sont considérés à usage unique. Cependant, lorsqu'il s'agit d'un solvant volatil, non toxique, qui ne cause pas de dégradation au matériau, le recyclage pourrait être considéré. Aussi, pour des raisons économiques, des gants coûteux tels que ceux en Viton, pourraient être décontaminés suivant les recommandations du fabricant. C'est aussi le cas des habits de protection complets. Une inspection détaillée visant à détecter toute trace de dégradation du matériau et des tests de perméation sont recommandés.

Des détails sur le choix et des recommandations sur l'utilisation des gants de protection peuvent être trouvés dans des ouvrages de référence [32, 33]. Par ailleurs, le problème des dermatites de contact causées par l'utilisation de certains types de gants, notamment en latex, est traité par Mellstrom et coll. [32].

D'autres informations sont à considérer lors du choix d'une protection cutanée :

- *dégradation du matériau*. La première information qu'on doit considérer lors du choix d'une protection cutanée est la dégradation du matériau. La plupart des compagnies publient des chartes de dégradation pour un grand nombre de solvants. Ce type d'information donne un indice sur la résistance du matériau à un solvant donné, mais il ne donne pas d'information sur le niveau de résistance qui est obtenu avec un test de perméation;
- *pénétration du solvant*. La pénétration d'un solvant à travers un matériau de protection est le passage physique du solvant à travers les pores, les micro trous, les défauts du matériau, les coutures ou tout autre défaut du matériau. Il s'agit ici de l'intégrité du matériau et non pas de sa résistance. Un test de pénétration est souvent utilisé par les fabricants pour le contrôle qualité de leurs produits. Le test consiste à mesurer le passage de l'eau, d'un solvant ou de l'air pour détecter les imperfections du gant. Il existe des tests de pénétration normalisés par l'ASTM [34], par le Comité européen de normalisation (CEN) [35] et par ISO [36].

● Normalisation et réglementation

En Europe, il existe depuis 1993 deux directives (89-656 et 89-686) qui réglementent les équipements de protection individuelle (EPI) dans leur utilisation

(obligations de l'employeur) et dans leur conception (obligations du fabricant). Les niveaux de qualité et de sécurité des EPI doivent être certifiés conformes aux exigences essentielles de santé et de sécurité.

La directive 89-656 oblige l'employeur à mettre gratuitement à la disposition des employés les EPI appropriés, vérifier leur bon choix, veiller à leur utilisation, vérifier la conformité aux normes et informer les personnes chargées de la mise en œuvre ou de la maintenance des EPI. Il doit de plus, s'assurer du bon fonctionnement des EPI, informer les utilisateurs des risques contre lesquels les EPI les protègent et former les utilisateurs au port des EPI.

La directive 89-686 détermine les procédures de certification pour bénéficier de la libre circulation en Europe. Elle s'applique entre autres, aux vêtements et gants de protection. Elle fixe les règles de marquage CE selon trois catégories :

- *catégorie 1.* Pour les EPI protégeant les risques mineurs. Fait appel à une auto-certification où le fabricant déclare sous sa responsabilité que l'EPI est conforme aux exigences de la directive;
- *catégorie 2.* Pour la grande majorité des EPI. Le fabricant fera une demande d'examen CE à un laboratoire notifié par la Commission des Communautés européenne. Si les résultats sont positifs, le fabricant opposera le marquage CE ainsi que celui prévu dans la norme EN à laquelle il répond (marquage d'identification et niveau de performance);
- *catégorie 3.* Pour les EPI couvrant les risques graves. Devra faire l'objet d'un contrôle de fabrication par un organisme habilité et notifié par la Commission des Communautés Européennes. L'équipement certifié portera le sigle CE suivi du numéro du laboratoire ayant procédé à l'examen. Il sera obligatoirement accompagné d'information sur le nom et l'adresse du fabricant, les instructions de stockage, d'emploi, de nettoyage, d'entretien, de révision, les niveaux de performance, la date ou délai de péremption et la signification du marquage.

En plus des gants il existe en Europe un nombre important de normes qui s'appliquent aux vêtements de protection contre les solvants sous forme liquide, vapeur ou aérosol [37-51].

Aux États-Unis une information complète concernant la réglementation et les normes sur les vêtements de protection est accessible sur le site d'OSHA (www.osha.gov). La normalisation touchant les vêtements de protection contre les solvants est réalisée par des organismes tels que l'ASTM et le NFPA.

En plus des normes sur les tests de perméation [22, 52] et de pénétration [34], l'ASTM a développé la norme F 1383-99a concernant un test pour caractériser la résistance des matériaux en contact occasionnel avec des liquides ou des gaz [53] et la norme F 1301-90 qui traite du marquage des vêtements de protection [54]. De plus, le comité F 23 sur les vêtements de protection de l'ASTM a rédigé deux guides [55, 56]. Pour le NFPA citons les normes NFPA 1991 [57] et NFPA 1992 [58] pour des habits complets utilisés dans des interventions d'urgence. On retrouve également deux normes internationales (ISO), une pour caractériser la résistance des matériaux aux solvants par des mesures de perméation [59] et l'autre concernant la résistance à la pénétration des solvants [36].

Au Canada, l'information concernant la protection cutanée passe par le système SIMDUT (Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail) en vertu de la loi sur les produits dangereux (www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/bsp/simdut.htm).

Bibliographie

1. Schwartz L., Tulipan L. — *A Textbook of Occupational Diseases of the Skin*. Lea & Fabiger, Philadelphie, 1939, 19-33.

2. Harzell M.B. — *Diseases of the skin*. Lippincott, Philadelphie, 1917, 1.
3. Archer C.B. — Functions of the skin. In : *Rook/Wilkinson/Ebling's Textbook of Dermatology*. Blackwell Science, Oxford, 1998, 113-122.
4. Anderse K.E. — Sytemic Toxicity from Percutaneous Absorption. In : Adams R.M., *Occupational Skin Disease*. Saunders, Philadelphie, 1999, 69-85.
5. Lauwerys R. — *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*. Masson, Paris, 4^e édition, 1999.
6. Lachapelle J.M., Frimat P., Tennstedt D., Ducombs G. — *Dermatologie professionnelle et de l'environnement*. Masson, Paris, 1992.
7. Paustenbach D., Leung H.W., Rothrock J.A. — Health Risk Assessment. In : Adams R.M., *Occupational Skin Disease*. Saunders, Philadelphie, 1999, 291-323.
8. Fiserova-Bergerova V., Pierce J.T. — Biological monitoring V : Dermal Absorption. *Appl. Ind. Hyg.*, 1989, 4 (8), F14-F21.
9. Elsner P., Maibach H.I. — Irritant Dermatitis. Karger Verlag, Bâle, 1995, 1-8.
10. Elias P.M., Wood L.C., Feingold K.R. — Epidermal Pathogenesis of Inflammatory Dermatoses. *Am. J. Contact Dermatitis*, 1999, 10, 119-126.
11. Nickoloff B.J. — Immunologic Reactions Triggered During Irritant Contact Dermatitis. *Am. J. Contact Dermatitis*, 1998, 9, 107-110.
12. Maile T.K., Schalkwijk J., Van de Kerkhof P.C.M., Van Haelst U., Vander Valk P.G.M. — A histological and immunohistochemical study on chronic irritant contact dermatitis. *Am. J. Contact Dermatitis*, 1998, 9, 23-28.
13. Ghadially R. — Aging and the Epidermal Permeability Barrier : Implications for Contact Dermatitis. *Am. J. Contact Dermatitis*, 1998, 9, 162-169.
14. Hanifin J. — Atopy and Atopic Dermatitis. In : Adams R.M., *Occupational Skin Disease*. Saunders, Philadelphie, 1999, 209-220.
15. Engstrom K., Husman K., Riihimaki V. — Percutaneous Absorption of m-Xylene in man. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1977, 38, 191-189.
16. Durocher L.P., Paquette N. — La dermite de contact irritative chez le travailleur. *Le Clinicien*, 1988, 3, 51-57.
17. Wahlberg J.E., Adams R.M. — Solvents. In : Adams R.M., *Occupational Skin Disease*. Saunders, Philadelphie, 1999, 484-500.
18. Rudzi E., Bevora N., Czernielewski A. et coll. — Contact allergy to oil of turpentine : a 10-year retrospective view. *Am. J. Contact Dermatitis*, 1991, 24, 317-318.
19. Boman A.S. — Irritants – Organic Solvents. In : Van Der Val P.G.M., Maibach H.I., *The Irritant Contact Dermatitis Syndrome*. CRC Press, Boca Raton, 1996, 95-104.
20. McLelland J., Shuster S., Matthews J.N.S. — Irritants increase the response to an allergen in allergic contact dermatitis. *Arch. Dermatol.*, 1991, 127, 1016-1019.
21. Forsberg K., Keith L.H. — Instant Gloves + CPC Database, version 2.0. Instant Reference Sources Inc, Georgie, 1999 (<http://www.instantref.com/pubs.htm>).
22. ASTM. — Standard Test Method for Resistance of Protective Clothing Materials to Permeation by Liquid or Gases under Conditions of Continuous Contact, F 739-6. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 1999.
23. Lara J., Roberge B., Velasquez A., Nelisse H. — *Chemical Permeation Test of Commercially Available Gloves Using the ASTM F 1001 Standard*. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail, Rapport R-050, Montréal, 1991.
24. Lara J., de Merchant J., Ketelson H. — A comparative study of permeation tests : a cup test method vs the ASTM method, F-739. In : *Performance of protective clothing*. Fourth volume, ASTM STP 1133, James P. McBriarty, Norman W. Henry Eds. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992, 363-381.
25. EN 374-3. — Gants de protection – Résistance à la perméation.
26. Forsberg K., Mansdorf S.Z. — *Quick Selection Guide to Chemical Protective Clothing*. 3^e édition, John Wiley & Sons, New York, 1997.
27. Forsberg K., Keith L.H. — *Chemical Protective Clothing Performance Index*. 2^e édition, John Wiley & Sons, New York, 1999.

28. Hansen C.M. — *Hansen Solubility Parameters : A User's Handbook*. CRC Press, Boca Raton, 2000.
29. Hildebrand J.H., Scott R.L. — *The Solubility of Non-Electrolytes*. 3^e édition., Reinhold, New York, 1949.
30. Hansen C.M. — The Universality of the Solubility Parameter. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1968, 8, 2-11.
31. Perron G., Desnoyers J.E., Lara J. — *Résistance des vêtements de protection aux mélanges de solvants industriels. Développement d'un outil de sélection*. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, Montréal, 2002.
32. Mellstrom G.A., Wahlberg J.E., Maibach H.I. éd. — *Protective Gloves for Occupational Use*. CRC Press, Boca Raton, 1994.
33. Johnson J.S., Anderson K.J. Eds. — *Chemical Protective Clothing*. Vols. 1 et 2, AIHA Protective Clothing and Equipment Committee. AIHA Press, Fairfax, 1990.
34. ASTM. — Standard Test Method for Resistance of Protective Clothing Materials to Penetration by Liquids Chemicals. ASTM F 903. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken.
35. EN 374-2. — Gants de protection – Résistance à la pénétration.
36. Vêtements de protection – Protection contre les produits chimiques liquides – Détermination de la résistance des matériaux à la pénétration des liquides, ISO/CD 6530. Organisation internationale de normalisation, Suisse, 1998 (www.iso.ch/iso/fr).
37. EN 368. — Vêtements de protection utilisés contre les produits chimiques liquides – Résistance des matériaux à la pénétration des liquides.
38. EN 369. — Vêtements de protection chimique – Protection contre les produits chimiques liquides – Méthode d'essai : Résistance des matériaux à la perméation par les liquides.
39. EN 463. — Vêtements de protection chimique – Protection contre les produits chimiques liquides – Méthode d'essai : Détermination de la résistance à la pénétration par les liquides (essai de jet).
40. EN 464. — Vêtements de protection chimique - Protection utilisée contre les gaz et les vapeurs – Méthode d'essai : Détermination de l'étanchéité des fuites (essai de pression interne).
41. EN 465. — Vêtements de protection chimique - Protection contre les produits chimiques liquides – Exigences de performance – Équipement de type 4 – Combinaison de protection avec liaisons étanches aux pulvérisations entre les différentes parties de la combinaison de protection.
42. EN 466. — Vêtements de protection chimique - Protection contre les produits chimiques liquides (y compris les aérosols liquides) – Exigences de performance – Équipement de type 3 – Vêtements de protection avec liaisons étanches aux liquides entre les différentes parties du vêtement.
43. EN 467. — Vêtements de protection chimique – Protection contre les produits chimiques liquides – Exigences de performance – Équipement de type 5 – Articles d'habillement offrant une protection chimique à certaines parties du corps.
44. EN 468. — Vêtements de protection chimique – Protection contre les produits chimiques liquides – Méthode d'essai – Détermination de la résistance à la pénétration par un brouillard.
45. EN 943. — Vêtements de protection contre les produits chimiques liquides et gazeux, y compris les aérosols liquides et les particules solides – Exigences de performance pour vêtements de protection non ventilés, avec liaisons étanches aux gaz (Équipement de type 1B).
46. EN 944. — Vêtements de protection contre les produits chimiques liquides et gazeux, y compris les aérosols liquides et les particules solides – Exigences de performance pour vêtements de protection ventilés, avec liaisons étanches aux gaz (Équipement de type 1C).
47. EN 945. — Vêtements de protection contre les produits chimiques liquides et gazeux, y compris les aérosols liquides et les particules solides – Exigences de performance pour vêtements de protection ventilés, avec liaisons étanches aux gaz (Équipement de type 2).
48. EN 946. — Vêtements de protection contre les produits chimiques liquides et gazeux, y compris les aérosols liquides et les particules solides – Exigences de performance pour vêtements de protection enveloppants, non ventilés, avec liaisons étanches aux gaz (Équipement de type 1A).

49. EN 1511. — Vêtements de protection – Protection contre les produits chimiques liquides – Exigences de performance des vêtements de protection chimique à usage limité avec liaisons étanches aux liquides entre les différentes parties du vêtement (Équipement de type 3 à usage limité).
50. EN 1512. — Vêtements de protection contre les produits chimiques liquides – Exigences de performance des vêtements de protection chimique à usage limité avec liaisons étanches aux brouillards entre les différentes parties du vêtement (Équipement de type 4 à usage limité).
51. EN 1513. — Vêtements de protection contre les produits chimiques liquides – Exigences des articles d'habillement à usage limité offrant une protection à certaines parties du corps (Équipements de protection partielle à usage limité).
52. ASTM F 1407-99a. — Standard Test Method for Resistance of Chemical Protective Clothing Materials to Liquid Permeation – Permeation Cup Method. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken.
53. ASTM F 1383-99a. — Standard Test Method for Resistance of Protective Clothing Materials to Permeation by Liquids or Gases Under Conditions of Intermittent Contact. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken.
54. ASTM F 1301-90(2001). — Standard Practice for Labeling Chemical Protective Clothing. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken.
55. ASTM F 1194-99. — Standard Guide for Documenting the Results of Chemical Permeation Testing of Materials Used in Protective Clothing. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken.
56. ASTM F 1001-99a. — Standard Guide for Selection of Chemicals to Evaluate Protective Clothing Materials. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken.
57. NFPA 1991. — Standard on Vapor - Protective Ensembles for Hazardous Materials Emergencies. National Fire Protection Association, Quincy.
58. NFPA 1992. — Standard on Liquid Splash - Protective Clothing for Hazardous Materials Emergencies. National Fire Protection Association, Quincy.
59. ISO 6529 : 2001. — Protective clothing – Protection against chemicals – Determination of resistance of protective clothing materials to permeation by liquids and gases. Organisation internationale de normalisation, Suisse.

8

Prévention des risques incendie-explosion des solvants en milieu de travail

par J.-P. Bonneville¹

L'utilisation de solvants inflammables présente des risques importants d'incendie et d'explosion que l'on peut réduire considérablement par des méthodes de prévention et de protection reconnues. Ce chapitre fait le point sur les différents aspects concernant l'utilisation sécurisée des solvants en milieu industriel, sans cependant couvrir explicitement les secteurs apparentés à l'industrie chimique avec fabrication ou utilisation intensive de ces substances. Nous exposerons tout d'abord brièvement les propriétés physiques des solvants puis nous traiterons des normes et des règlements, des mesures de prévention génériques comme la ventilation et l'élimination des sources d'ignition et des mesures de prévention spécifiques à certaines activités comme la pulvérisation au pistolet, l'immersion et le dégraissage. Malgré de strictes mesures de prévention, un incendie peut malheureusement survenir. Nous terminerons par un exposé des méthodes de protection, d'extinction ainsi que de la planification des mesures de sécurité. Le lecteur pourra consulter diverses sources d'information en annexe I, page 223, et des textes réglementaires en annexe II, page 225.

■ Notions fondamentales et propriétés physiques

Le choix des mesures de prévention et de protection est guidé par la connaissance des conditions d'apparition des incendies et des déflagrations². De même la

© MASSON. La photocopie non autorisée est un délit.

1. L'auteur remercie J.-M. Petit et F. Fleurette de l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS) à Paris pour leur assistance précieuse notamment en ce qui concerne le contexte réglementaire en France (cf. annexe I).

2. L'explosion d'un mélange gazeux enflammé peut prendre deux formes :

- la déflagration, caractérisée par une onde de pression se développant en avant du front de flamme à des vitesses de quelques mètres à quelques dizaines de mètres par seconde. Les surpressions engendrées, dans un mélange initialement à la pression atmosphérique, sont de l'ordre de 4 à 10 bars.

- la détonation dans laquelle le front de flamme est lié à une onde de choc se propageant à des vitesses élevées (supérieures à 1000 m/s). Les surpressions atteignent 20 à 30 bars, mais, en un lieu, ne durent qu'un temps très court ; après le passage de l'onde de choc, la pression retombe à la même valeur que dans le cas de la déflagration.

connaissance de certaines propriétés physiques des solvants industriels est importante dans ce choix : le point d'éclair, la température d'auto-ignition, les limites inférieures et supérieures d'inflammabilité, la densité du liquide, la densité des vapeurs et la miscibilité dans l'eau [1, 2].

● Incendies et déflagrations

Un incendie diffère d'une déflagration principalement par la quantité de vapeurs présentes. Il faut préciser tout d'abord que ce ne sont pas les solvants qui brûlent mais leurs vapeurs. Dans un incendie impliquant un solvant, le liquide va générer des vapeurs qui brûlent au fur et à mesure. L'incendie s'intensifie avec l'augmentation de la température du solvant parce que la volatilité augmente avec la température. L'incendie reste au-dessus de la surface du liquide jusqu'à ce qu'il puisse se transmettre aux combustibles avoisinants par rayonnement de la chaleur ou par convection des gaz chauds.

Prenons comme exemple un déversement accidentel de solvant : le liquide se répand et dégage des vapeurs ; si le solvant est inflammable (bas point d'éclair), les vapeurs peuvent s'enflammer facilement. La chaleur dégagée par les vapeurs en combustion va chauffer le liquide répandu. Son augmentation de température le rend plus volatil, ce qui augmente le taux d'évaporation et intensifie l'incendie. Le taux de croissance de ces incendies est phénoménal. S'il y a des récipients de solvants à proximité, la chaleur rayonnée peut les chauffer au point où leur pression interne peut atteindre leur pression de rupture. Lorsque les récipients explosent, ils projettent violemment leur contenu sur le feu et l'intensifient de façon exponentielle. A ce stade, l'incendie est presque incontrôlable.

Une déflagration implique la combustion presque instantanée de matière combustible présente dans l'air, comme les vapeurs d'un solvant. Lorsqu'un nuage de vapeurs s'enflamme, toutes les zones suffisamment concentrées s'enflamment presque instantanément en déflagration. Les flammes se propagent rapidement d'un bout à l'autre du nuage de vapeurs pouvant brûler gravement les personnes à proximité et le feu se propager aux matières combustibles avoisinantes. Cette combustion intense entraîne une élévation importante de la température mais s'il n'y a aucun matériau combustible à proximité, l'extinction se fait d'elle-même, presque aussi rapidement. Lorsque les vapeurs n'occupent qu'une faible proportion du volume et qu'il n'y a pas de matériaux combustibles à proximité, la déflagration est presque sans conséquences. En revanche, si elles occupent entièrement un volume fermé, l'élévation rapide de la température occasionnée par la déflagration entraîne une brusque augmentation de la pression qui est susceptible de déplacer des murs et de soulever des toits de bâtiments. Une telle déflagration peut être très destructrice. On peut éviter ce type de phénomène par une ventilation appropriée, en empêchant les vapeurs de remplir tout espace clos et que leur concentration n'atteigne un niveau inflammable.

● Point d'éclair

C'est la température minimale à partir de laquelle un liquide, dans des conditions d'essai spécifiées, émet suffisamment de vapeur capable de s'enflammer momentanément en présence d'une source d'ignition. Une simple étincelle peut enflammer ce mélange air/vapeurs inflammables lorsque la température du liquide excède son point d'éclair. Il faut donc veiller à éliminer toute source d'ignition là où il y a des vapeurs de solvants à bas point d'éclair. Cette propriété demeure la plus importante en sécurité incendie et plusieurs prescriptions dépendent du point d'éclair. On dispose de quelques protocoles d'essai permettant de mesurer le point d'éclair en laboratoire, les uns à l'aide d'un creuset (ou coupelle) fermé, les autres à l'aide d'un creuset ouvert. L'essai consiste à augmenter graduellement la température

du solvant jusqu'à ce que les vapeurs s'enflamment à l'aide de la source d'ignition. Les résultats varient quelque peu, selon le protocole d'essai, et on obtient des points d'éclair un peu plus bas en creuset fermé parce qu'ainsi les vapeurs ne peuvent pas s'échapper et se concentrent plus facilement. Les normes de sécurité incendie se rattachent habituellement à une méthode en creuset fermé.

Le point d'éclair s'avère la propriété la plus importante pour évaluer le niveau de risque avec un solvant donné. Toutefois, trois remarques s'imposent. Tout d'abord, un point d'éclair non mesurable ne signifie pas automatiquement une inflammabilité. Cela signifie plutôt qu'on a atteint la température d'ébullition avant de pouvoir mesurer un point d'éclair; la phase gazeuse peut cependant être inflammable, par exemple, la plupart des solvants halogénés ne possèdent pas de point d'éclair. Mais si on génère des vapeurs par ébullition, celles-ci peuvent s'enflammer, selon la composition chimique du solvant, particulièrement s'il y a de nombreux radicaux hydrogénés dans la molécule. On rapporte ainsi l'incendie mortel qui s'est déclaré lors d'une opération de soudage à l'arc dans une machine à dégraisser en présence de vapeurs de 1,1,1-trichloréthane ou méthylchloroforme, substance qui ne possède pas de point d'éclair [3]. Ensuite, un mélange de solvants comprenant un solvant chloré peut révéler un point d'éclair élevé ou absent. Toutefois, si le solvant chloré qui le compose est plus volatil que les autres solvants, le ratio de solvant chloré va diminuer par évaporation avec le temps et, de ce fait, le point d'éclair va aussi diminuer [4]. Enfin, la composition chimique d'un solvant peut changer avec le temps, sous l'effet, par exemple, de la chaleur, de sa réaction avec d'autres substances ou de contraintes mécaniques. Les molécules peuvent se fractionner en molécules plus volatiles, abaissant ainsi le point d'éclair.

● Température d'auto-ignition (auto-inflammation)

C'est la température minimale à partir de laquelle un mélange, en proportion convenable, s'enflamme spontanément. La température d'auto-ignition (ou auto-inflammation) des solvants excède habituellement la température d'ébullition, ce qui signifie que les vapeurs émises par un solvant liquide ne peuvent s'enflammer spontanément, sans source d'ignition, quelle que soit la température du liquide (à pression normale).

● Limites d'inflammabilité

Pour qu'un mélange air/vapeurs inflammables soutienne la combustion, il faut que l'air et les vapeurs soient mélangés dans une certaine proportion. S'il y a trop peu de vapeurs inflammables pour une combustion, on dit que le mélange est trop pauvre; à l'opposé, lorsqu'il y a une concentration de vapeurs trop élevée, on dit que le mélange est trop riche. On appelle limite inférieure d'inflammabilité (LII) et limite supérieure d'inflammabilité (LSI) les concentrations minimale et maximale de vapeurs dans l'air nécessaires pour qu'une combustion se produise. On dit aussi limites d'explosivité (LIE et LSE). Entre ces deux limites, on se situe dans le domaine d'inflammabilité. En pratique, on ventile les espaces où il y a des vapeurs inflammables pour en réduire la concentration en deçà de la LII. Dans un récipient fermé, les vapeurs d'un solvant ne peuvent s'enflammer, lorsque les vapeurs y sont trop riches, au-delà de la LSI.

● Densité relative du liquide

C'est le poids du solvant par rapport à celui de l'eau, pour un même volume. L'eau flotte sur les solvants lourds et devient donc pour ces substances un très bon agent extincteur. Malheureusement, la plupart des solvants sont plus légers que l'eau.

Connaître la densité relative nous guide aussi dans la conception des séparateurs par gravité utilisés pour enlever des eaux usées ou des eaux de ruissellement les solvants qu'elles contiennent, avant de les rejeter. En général, on retire les solvants à la surface de ces récupérateurs.

● Densité relative des vapeurs

C'est le poids des vapeurs d'un solvant par rapport à l'air. La plupart des solvants produisent des vapeurs plus lourdes que l'air; on doit donc ventiler au niveau du plancher pour diluer la concentration des vapeurs. Les vapeurs lourdes se dissipent difficilement d'elles-mêmes et peuvent se retrouver aux étages inférieurs. Elles peuvent aussi se déplacer sur une bonne distance sans vraiment se diluer. Comme elles sont invisibles, il faut prendre de sérieuses mesures pour éviter la propagation de cet ennemi sournois, et empêcher qu'il n'atteigne toute source d'ignition.

● Miscibilité dans l'eau

Les solvants miscibles à l'eau se mélangent bien avec l'eau, de façon homogène, sans émulsion. On peut facilement maîtriser un incendie de solvant miscible en le diluant abondamment avec de l'eau. Les solvants miscibles comprennent principalement les alcools et l'acétone. Le tableau 8.1 présente les propriétés de substances fréquemment rencontrées en milieu industriel [5-7].

● Conjugaison des propriétés

L'appréciation des différentes propriétés d'un solvant permet de mieux évaluer le niveau de risques qu'il représente. Par exemple, le toluène possède un très bas point d'éclair et une faible LII, ce qui en fait une substance qui peut s'enflammer très facilement. De plus, comme le toluène s'avère plus léger que l'eau et n'y est pas miscible, l'eau ne peut absolument pas éteindre un feu de toluène, ni par effet de refroidissement, parce que le point d'éclair est inférieur à la température de l'eau, ni par étouffement, parce que le toluène flotte sur l'eau. Pire, le toluène en feu va flotter sur l'eau, et le ruissellement d'eau va le transporter, propageant l'incendie.

■ Réglementation et normes

Selon les pays, la réglementation visant la prévention des incendies est de juridiction municipale, régionale ou nationale. On devrait toujours vérifier quelle est la réglementation locale applicable à l'établissement afin de s'assurer qu'au moins, on la respecte. L'annexe II, page 225, présente les principaux textes réglementaires applicables en France. Au Québec, des normes spécifiques sont émises dans les sections VII (vapeurs et gaz inflammables) et X (entreposage et manutention des matières dangereuses) du Règlement sur la santé et la sécurité du milieu de travail [8]. En Amérique du Nord, les règlements réfèrent directement ou indirectement aux normes publiées par la *National Fire Protection Association* (NFPA). Cet organisme à but non lucratif fondé en 1896 publie des normes relatives à la sécurité incendie. À l'origine fondées par des assureurs de biens, ces normes visaient principalement à la sécurité des biens. Dans un bâtiment sécuritaire, les travailleurs y sont aussi en sécurité. Et ces normes tiennent de plus en plus compte de la protection de l'environnement. Le tableau 8.2 présente les principales normes de la NFPA consacrées aux solvants ou à leur utilisation. Certaines de ces normes sont aussi disponibles soit en français auprès des Publications du Québec, soit en espagnol.

Tableau 8.1 – Propriétés physiques de quelques solvants

Solvant	Point d'éclair (°C)	Température d'auto-ignition (°C)	LII (%)	LSI (%)	Densité liquide	Miscibilité dans l'eau
Acétate d'éthyle	-4	426	2,0	11,5	0,9	faible
Acétone	-20	465	2,5	12,8	0,8	oui
Alcool butylique	37	343	1,4	11,2	0,8	non
Alcool éthylique	13	363	3,3	19	0,8	oui
Alcool isopropylique	12	399	2,0	12,7	0,8	oui
Alcool méthylique	11	464	6,0	36	0,8	oui
Cyclohexane	-20	245	1,3	8,0	0,8	non
Cyclopentane	-7	361	1,5	8,7	0,7	non
d-limonène	48	237	0,7	6,1	0,8	non
Éther éthylique (ou oxyde de diéthyle)	-45	180	1,9	36	0,7	faible
Heptane	-4	204	1,1	6,7	0,7	non
Méthyléthylcétone	-9	404	1,4	11,4	0,8	oui
Méthylisoamylcétone	36	191	1,0	8,2	0,8	non
Octane	13	206	1,0	6,5	0,7	non
Toluène	4	480	1,1	7,1	0,9	non
Xylène	27	527	1,1	7,0	0,9	non

Tableau 8.2 – Normes de la NFPA touchant principalement aux solvants

<i>Norme</i>	<i>Titre</i>	<i>Contenu</i>
30	Flammable and Combustible Liquids Code	Stockage et manipulation des solvants.
30B	Code for the Manufacture and Storage of Aerosol Products	Stockage des solvants en aérosol
33	Spray Application Using Flammable or Combustible Materials	Pulvérisation au pistolet de substances inflammables.
34	Dipping and Coating Processes Using Flammable or Combustible Materials	Trempage par immersion dans un liquide inflammable ou combustible.
86	Standard for Ovens and Furnaces	Séchage dans un four pour l'évaporation d'un solvant
91	Exhaust Systems for Air Conveying of Vapors, Gases, Mists, and Noncombustible Particulate Solids	Ventilation des vapeurs inflammables

Les prescriptions des normes de la NFPA dépendent en grande partie du groupe de risques auquel est associé un solvant. Il a donc été établi une classification des solvants basée essentiellement sur le point d'éclair (PE), tel que décrit dans le tableau 8.3.

Tableau 8.3 – Classification du niveau de danger selon le point d'éclair (PE) et la température d'ébullition (TE)

<i>Organisme</i>	<i>Classe</i>	<i>Plage des points d'éclair</i>
Code du travail français	Extrêmement inflammable	PE < 0 °C (TE ≤ 35 °C)
	Facilement inflammable	PE < 21 °C (sans être extr. infl.)
	Inflammable	21 °C < PE < 55 °C
NFPA	I	PE < 38 °C
	II	38 °C < PE < 60 °C
	III	60 °C < PE

La NFPA désigne comme inflammables les solvants de la classe I, et comme combustibles les solvants de la classe II ou III. Ces classes sont aussi subdivisées en groupe. Il est à noter que cette classification diffère de celle utilisée pour le transport des matières dangereuses et de celle utilisée pour identifier les matières dangereuses en milieu de travail.

On prescrit les mesures de prévention les plus strictes pour les solvants les plus inflammables qu'une simple étincelle peut enflammer. Ce sont ceux dont le point d'éclair est inférieur à la température ambiante maximale (environ 35 °C).

On applique aussi les mêmes mesures strictes aux solvants seulement combustibles, mais utilisés à une température égale ou supérieure à leur point d'éclair. En revanche, les vapeurs des solvants à point d'éclair plus élevé ne peuvent normalement pas s'enflammer, à moins de pulvériser le solvant ou d'en produire un brouillard. Un incendie ne peut donc débuter avec un solvant à point d'éclair élevé. Mais s'il y a un incendie à proximité d'un tel solvant, la chaleur absorbée en augmente la température. Lorsque la température dépasse le point d'éclair, le solvant contribuera alors à l'incendie.

■ Méthodes de prévention génériques

On peut réduire la sévérité et la fréquence des incendies par des mesures de prévention reconnues. Ces mesures comprennent principalement le choix du solvant, la ventilation des vapeurs, la mise à la masse et à la terre des récipients, le choix d'un matériel électrique et d'une installation de chauffage approprié, la disposition sécurisée des chiffons souillés, la manipulation et le stockage conforme aux caractéristiques des solvants, le recours aux événements, le contrôle des sources d'ignition et des déversements accidentels, la formation du personnel.

● Choix du solvant

Le choix d'un solvant doit non seulement prendre en compte la toxicité et la contamination de l'environnement, mais également les risques d'incendie. Lorsqu'on utilise un solvant sous forme liquide, c'est le point d'éclair qu'il faut prendre en considération. En phase gazeuse, il faut aussi tenir compte de la combustibilité des solvants qui n'ont pas de point d'éclair. Le choix d'un solvant moins inflammable réduit non seulement les risques, mais aussi les coûts d'utilisation parce qu'on n'a pas à appliquer les mesures de prévention les plus contraignantes.

● Ventilation

La ventilation permet de diluer la concentration de vapeurs en évacuant à l'extérieur l'air chargé de vapeurs de solvant. Ceci afin de maintenir la concentration de vapeurs en deçà de la limite inférieure d'inflammabilité. En général, il faut ventiler suffisamment pour réduire la concentration de vapeurs à moins de 25 % de la LII [8-11]. Les vapeurs sont évacuées en plaçant des bouches d'aspiration le plus près possible de leurs sources d'émission. Cet air vicié est amené le plus directement possible vers l'extérieur ou vers un dispositif de filtration, de condensation ou d'incinération pour éviter de contaminer l'environnement. La ventilation doit avoir lieu là où la concentration de vapeurs inflammables pourrait atteindre un seuil critique. Le taux de ventilation est habituellement calculé de façon à réduire la concentration de vapeurs à moins du quart de la LII, s'il n'y a pas présence de personnel, et à moins du dixième de la LII, s'il y a présence de personnel.

Pour assurer cette ventilation d'une façon sécurisée, on doit observer certaines règles [9] :

- installation indépendante de celle du bâtiment;
- conduits en matériaux incombustibles;
- pression négative dans les conduits;
- dégagement de tout combustible autour des conduits (en cas d'incendie, le conduit agit comme une cheminée);
- aucun conduit passant à travers un mur coupe-feu;
- aucune source d'ignition dans les conduits.

On peut aussi asservir la ventilation aux opérations de telle sorte qu'on ne puisse produire de vapeurs inflammables lorsque la ventilation ne fonctionne pas.

● Mise à la masse et mise à la terre

Pour les solvants inflammables, des mesures doivent être prises pour éliminer toutes les sources d'ignition à proximité de leurs vapeurs. Comme une charge d'électricité statique peut générer des étincelles susceptibles d'enflammer les vapeurs, il

faut empêcher la formation de ces charges électrostatiques. On relie à la terre les contenants et les appareils ouverts, comme les mélangeurs, les cuves et les bacs, de même que les cabines de pulvérisation au pistolet. Une mise à la masse est établie entre les contenants et les récipients lors du transvasement de solvants, car l'écoulement d'un liquide génère des charges électrostatiques. Toutefois, on considère habituellement que l'écoulement de moins d'un litre de solvants ne génère pas une charge appréciable. La mise à la masse se fait à l'aide d'un câble électrique muni d'une pince crocodile en métal non ferreux à chaque extrémité.

● Matériel électrique

Le matériel électrique ordinaire peut s'avérer une source d'ignition pour les solvants inflammables, soit par production d'étincelles, soit par dégagement de chaleur. La réglementation prescrit les mesures à prendre quant au type de matériel à utiliser et la façon de le poser [12]. On classe les emplacements dangereux en fonction du type d'atmosphère dangereuse. On utilise dans ces zones du matériel électrique de sécurité conçu pour les atmosphères dangereuses comportant des gaz ou des vapeurs inflammables. Parmi ces matériels de sécurité, le matériel dit « antidéflagrant » qui ne comporte aucune garniture d'étanchéité et n'empêche pas les vapeurs inflammables de pénétrer sera en mesure de contenir la pression si ces vapeurs s'enflamment à l'intérieur, et les gaz chauds produits seront suffisamment refroidis avant de s'échapper afin d'empêcher toute propagation de la flamme. La réglementation impose la délimitation des aires dangereuses, horizontalement et verticalement.

● Appareils de chauffage

La température élevée des appareils de chauffage peut enflammer les vapeurs, et il faut donc éviter que les vapeurs inflammables n'entrent en contact avec des éléments à température élevée. Plusieurs solutions se présentent pour chauffer de façon sûre un emplacement comportant une atmosphère dangereuse.

Il existe le chauffage indirect, soit par radiation à l'aide de câbles chauffants ou de tuyaux d'eau chaude enfouis dans le béton du plancher, soit par convection à l'aide de bouches d'amenée d'air chaud. Ces dernières devraient amener l'air chaud près du plafond, pour éviter, à l'arrêt, que les vapeurs inflammables près du plancher ne se propagent dans les conduits d'air. Il ne devrait pas y avoir de retour d'air vers l'appareil de chauffage pour éviter de faire circuler les vapeurs inflammables. Ces dernières doivent être évacuées directement vers l'extérieur. Le thermostat devrait être compatible avec les atmosphères dangereuses. On peut aussi simplement utiliser des plinthes électriques compatibles avec les atmosphères dangereuses.

On peut recourir aux appareils à combustion sous certaines conditions. Par exemple, il est possible de suspendre un générateur d'air chaud ou un appareil à tubes radiants accrochés au plafond, si l'appareil est significativement plus haut que la zone dangereuse. De plus, il faut amener l'air nécessaire à la combustion de l'extérieur, car si l'appareil prenait simplement l'air ambiant, il pourrait attirer des vapeurs inflammables.

● Chiffons imbibés de solvants

Les chiffons imbibés de solvants peuvent s'enflammer spontanément [1]. Une réaction chimique (oxydation exothermique) peut survenir entre le chiffon et le solvant. L'intensité de la réaction dépend de la nature du solvant et de celle du chiffon. Une des réactions les plus fortes se produit entre l'huile de lin et le coton.

Par mesure de sécurité, on doit disposer les chiffons souillés dans des contenants métalliques munis d'un couvercle ou dans l'eau. Un contenant fermé n'empêchera pas l'oxydation de se produire, mais si les chiffons s'enflamment, le feu s'éteindra rapidement par manque d'oxygène. Il faut éviter de laisser traîner les chiffons souillés.

● Manipulation des solvants

La manipulation des solvants crée des risques d'incendie et d'explosion très importants qu'on peut réduire substantiellement en respectant certaines consignes de sécurité [2, 10]. Elles concernent principalement le type de contenant, les méthodes de transvasement, les modes d'utilisation et les mesures prises face aux déversements accidentels.

Les contenants approuvés pour le transport, c'est-à-dire ceux dans lesquels on reçoit les solvants des fournisseurs, sont adéquats. La réception en vrac se fait dans des réservoirs approuvés pour le stockage de solvants. Pour l'utilisation, on a souvent besoin de contenants plus petits, plus faciles à manier. Il faut alors transvaser les quantités désirées dans des bidons de sécurité sans oublier de reproduire l'étiquetage [13]. Ce sont des récipients spécialement conçus pour la manipulation de solvants inflammables qui sont munis d'un bouchon à ressort pour fermer hermétiquement et empêcher les vapeurs de s'échapper, ou le liquide de se répandre en cas de renversement du bidon. L'orifice de déversement est muni d'un arrête-flamme.

Le transvasement peut se faire manuellement ou, pour les quantités importantes, à l'aide d'une pompe motorisée. Lorsqu'on veut transvaser manuellement d'un fût à un bidon de sécurité, on peut le faire par gravité ou à l'aide d'une pompe manuelle. Par gravité, on remplace le bouchon du fût par un robinet de sécurité (à ressort) avant de le coucher sur un solide support métallique mis à la terre. Le ressort du robinet assure une fermeture étanche, évitant l'égouttement d'un robinet malencontreusement mal fermé. Il suffit alors d'effectuer une mise à la masse entre le fût et le bidon à l'aide d'une bonde avant de transvaser. L'autre méthode consiste à remplacer le bouchon du fût par une pompe à manivelle et à laisser le fût en position verticale.

Pour le transvasement à l'aide d'une pompe motorisée, une tuyauterie métallique parfaitement étanche doit être utilisée ainsi qu'un dispositif d'arrêt d'urgence de la pompe et un moyen d'éviter les débordements. Il ne faut absolument jamais faire sortir un solvant d'un contenant ou d'un réservoir en le pressurant, car ni l'un ni l'autre ne peuvent supporter une pression interne et ils pourraient se rompre.

● Stockage des solvants

Les stocks constituent une charge combustible qu'il faut gérer en fonction des quantités. On peut conserver de petites quantités en espace libre, mais pour les quantités plus importantes, il faut des armoires, des locaux de stockage ou des entrepôts, selon l'importance de ces quantités.

On ne garde généralement en espace libre que les besoins pour un quart de travail, à un emplacement sans source d'ignition à proximité et ne créant pas de risques pour les issues de secours. Lorsqu'il existe un surplus de quelques centaines de litres, on peut les garder dans des armoires de stockage. Ce sont des armoires métalliques à double paroi, avec une porte à trois battants, une cuve de rétention pour contenir les déversements, et un orifice de ventilation auquel on peut visser un évent. L'espace d'air entre les deux parois offre une résistance au feu d'une dizaine de minutes.

Pour les quantités plus importantes, on doit utiliser un local de stockage ayant les caractéristiques suivantes [2, 10] :

- cloisons d'un degré de résistance au feu suffisant par rapport aux quantités conservées;
- ouvertures protégées à l'aide de portes ou de registres coupe-feu;
- joints entre les cloisons et le plancher étanches aux solvants;
- ventilation des vapeurs directement vers l'extérieur;
- matériel électrique de sécurité;
- panneau d'avertissement à l'extérieur de la porte;
- cuve de rétention (ou drain vers un lieu sûr) pour contenir (ou capter les déversements accidentels);
- extincteur portatif à l'extérieur près de la porte;
- installation fixe d'extinction.

Idéalement, les locaux de stockage doivent comporter une porte d'accès direct vers l'extérieur afin de faciliter les interventions d'urgence. Cette porte d'accès permet de plus d'amener directement dans le local les stocks reçus des fournisseurs, sans avoir à les transporter à travers le bâtiment, avec les risques que cela comporte. Si un chariot élévateur ou un autre véhicule motorisé doit pénétrer dans le local, il doit être adapté à une utilisation en atmosphère explosible.

On peut aussi stocker à l'extérieur, pour autant qu'on prenne les mesures nécessaires afin d'éviter la contamination du sol. Il existe des remises préfabriquées spécialement conçues pour le stockage de matières dangereuses [13]. Celles-ci sont incombustibles et comportent une cuvette de rétention sous le plancher grillagé, une ventilation appropriée, du matériel électrique de sécurité, une porte résistant aux explosions, etc.

Pour terminer, nous attirons l'attention sur les risques accrus de stockage de générateurs d'aérosols et de récipients en plastique :

- dans un incendie, les solvants présents dans les générateurs d'aérosols les font éclater rapidement et la pression libérée projette ceux-ci à de grandes distances, propageant l'incendie sur une très grande étendue; on doit donc garder les stocks dans des armoires métalliques ou dans des enclos grillagés [14]. Les récipients encore emballés dans des boîtes en carton sont plus dangereux à cause de la combustion du carton en contact avec eux;
- quant aux récipients en plastique, ils fondent ou brûlent très vite dans les incendies, libérant ainsi rapidement les solvants sur l'incendie; ces incendies sont presque impossibles à circonscrire par une installation fixe d'extinction, quel que soit l'agent extincteur utilisé.

● Événements

La pression dans un contenant ou un réservoir surchauffé par un incendie peut facilement atteindre le point de rupture. L'éclatement d'un récipient libère et projette le solvant sur le feu, intensifiant l'incendie. Plus le récipient est petit, plus il atteint rapidement son point de rupture, mais moins les conséquences sont graves.

Les réservoirs sont munis d'événements pour limiter la pression interne bien en deçà du point de rupture. Ces événements peuvent s'ouvrir uniquement lorsqu'il y a une légère hausse de pression, afin d'éviter un échappement des vapeurs en condition normale. On peut aussi prolonger les événements à l'aide d'un tuyau pour acheminer les vapeurs vers l'extérieur ou les munir d'un arrête-flamme.

Les fûts en cours d'utilisation peuvent être munis d'un événement parce que les risques les concernant sont plus importants qu'en cas de stockage simple. Les fabricants commencent à fournir des fûts munis de bouchons à friction. Lors des

incendies, les bouchons cèdent bien avant que les fûts puissent éclater, minimisant la quantité de solvant projetée sur le feu.

● Sources d'ignition

Il faut veiller à éliminer toute source d'ignition partout où il y a des vapeurs inflammables. En plus du matériel électrique, des appareils de chauffage et de l'électricité statique, il faut penser à tout appareil qui produit des étincelles ou qui comporte des éléments à température élevée. Par exemple, toute opération de soudage, de découpage ou de meulage devrait se faire à plus de 15 m de toute atmosphère dangereuse. Si l'espace restreint ne permet pas une telle séparation, une cloison peut aider à contenir les étincelles.

Les fumeurs présentent des risques importants. Dans l'établissement, il est nécessaire d'identifier les aires à risques et celles où on peut fumer en toute sécurité. Les aires à risques doivent comporter des panneaux d'interdiction. Dans la mesure du possible, il est préférable de ne pas interdire totalement de fumer dans l'ensemble de l'établissement afin d'éviter les fumeurs clandestins.

● Fuites et déversement accidentels

Des mesures doivent être prises pour contenir les déversements accidentels et éliminer rapidement les solvants répandus. Les locaux de stockage doivent être construits de telle sorte qu'un solvant déversé accidentellement ne puisse se répandre à l'extérieur du local. Dans ce but, on peut créer un seuil à l'entrée, une rigole, un plancher en pente vers un drain relié à un réservoir de captage, etc. Les réservoirs doivent se trouver dans des cuvettes de rétention. Pour les égouttements aux robinets, on peut disposer sur le plancher de petits bacs ouverts munis d'un arrête-flamme.

En ce qui concerne les petits déversements accidentels, on doit disposer d'une réserve de matériel inerte absorbant comme du sable propre, de la vermiculite ou de la perlite expansée. Le marché offre des coussins très légers remplis d'un matériel absorbant; on peut les empiler facilement pour confectionner d'urgence une digue. Le matériel absorbant contaminé sera ensuite ramassé pour le jeter dans les récipients prévus à cet effet, jamais dans les ordures ordinaires.

● Formation du personnel

Les employés observeront les règles de sécurité après avoir pris connaissance des dangers et des mesures à mettre en œuvre pour réduire les risques. Ils seront informés des dangers inhérents aux solvants manipulés ou utilisés dans les opérations, formés aux mesures de prévention à respecter et au maniement des dispositifs de sécurité.

■ Méthodes de prévention spécifiques à certaines activités industrielles

De nombreux procédés industriels mettent en œuvre des solvants inflammables. Parmi les plus courants, on trouve la pulvérisation au pistolet, l'utilisation des cuves d'immersion, le séchage. Comme pour toute opération présentant des risques d'incendie importants, ces procédés doivent être effectués dans un local de construction incombustible, et idéalement, être isolés à l'aide de cloisons coupe-feu.

● Pulvérisation au pistolet

On applique au pistolet des préparations de type-peinture, apprêts, vernis, et adhésifs. Pour que le produit se pulvérise facilement, il est dilué pour en réduire la viscosité. Bien que l'eau soit de plus en plus utilisée comme diluant, ce qui élimine tout danger, de nombreuses préparations sont encore à base de solvants, notamment à cause de leurs propriétés favorables de séchage.

Quel que soit le point d'éclair du diluant, la pulvérisation peut générer une atmosphère dangereuse, même lorsque la température est inférieure à son point d'éclair. En effet, la pulvérisation augmente mécaniquement la concentration du diluant qui peut ainsi atteindre une concentration inflammable, c'est-à-dire à l'intérieur des limites d'inflammabilité. La pulvérisation doit donc se faire dans un espace parfaitement ventilé [10, 11, 15]. Ensuite, tout le produit pulvérisé n'atteint pas l'objet visé, des projections s'accumulent sur le plancher et les surfaces avoisinantes. Typiquement, un incendie dans une aire de pulvérisation s'apparente à une déflagration; toutes les vapeurs s'enflamment presque instantanément, suivi de l'inflammation des projections. Le feu peut s'éteindre rapidement de lui-même s'il y a peu de projections et s'il ne se propage pas à d'autres combustibles.

Les cabines de pulvérisation facilitent la ventilation et contiennent les projections. Il s'agit de constructions métalliques souvent préfabriquées à face ouverte (figure 8.1). Les objets à enduire sont placés dans la cabine; l'opérateur ou le robot se tient devant la face ouverte et dirige le jet vers l'intérieur, l'aspiration des vapeurs se faisant dans le fond ou à travers un plancher grillagé. Pour l'application de peintures sur des véhicules automobiles, on utilise plutôt des cabines entièrement fermées, et on filtre l'air qui entre pour éviter que la poussière ne colle à la peinture.

L'intérieur de la cabine doit comporter des surfaces lisses incombustibles pour faciliter l'enlèvement des projections. L'air est filtré avant de pénétrer dans le conduit d'évacuation à l'aide de filtres secs, de déflecteurs ou d'un rideau d'eau, afin d'éviter l'accumulation du produit pulvérisé dans le conduit, difficile d'accès pour le nettoyage. Les rideaux d'huile sont à proscrire. Il ne doit pas y avoir de matériaux combustibles à proximité de la cabine ou du conduit pour éviter qu'un incendie ne se propage par rayonnement aux combustibles avoisinants.

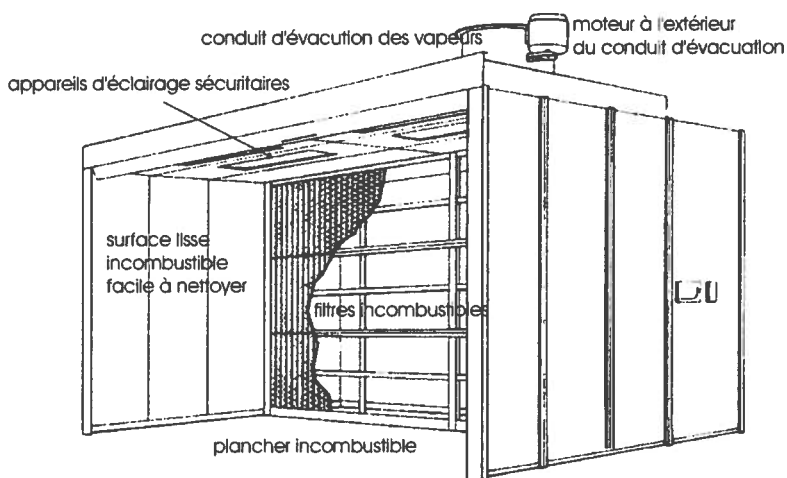


Figure 8.1 - Cabine industrielle à face ouverte.

● Cuves d'immersion

Les objets que l'on veut enduire d'une couche épaisse de peinture, d'un revêtement antirouille (p. ex. châssis d'automobiles), d'un revêtement isolateur (p. ex. rotors de moteurs électriques) ou que l'on veut nettoyer dans un solvant de dégraissage peuvent être immergés dans une cuve. Les mêmes risques sont associés à ces opérations : inflammation des vapeurs puis du liquide, débordements.

Pour empêcher l'ignition des vapeurs de solvant, il faut ventiler et éliminer toutes les sources d'ignition dans l'aire définie comme dangereuse [8, 10, 16, 17]. Les débordements sont contenus grâce à un plancher étanche sous la cuve et un muret de rétention. Les débordements seront évités dans les cuves de grande capacité à l'aide d'un tuyau de trop plein avec siphon aboutissant à un lieu sûr (figure 8.2). Le bord des cuves encastrées dans le plancher doit se situer au moins 150 mm plus haut que celui-ci pour empêcher que les débordements d'eau sur le plancher ne remplissent la cuve et éviter que le liquide plus léger dans la cuve ne soit transporté par l'eau en y flottant à la surface.

Une protection efficace est assurée grâce à un couvercle à fermeture automatique. Il s'agit d'un couvercle retenu par une chaîne et un maillon fusible. En cas d'incendie dans la cuve, le maillon se défait et le couvercle se referme par gravité. Le feu s'éteint presque instantanément par manque d'oxygène. S'il est impossible d'installer ce type de couvercle (obstacles empêchant sa fermeture), ou pour les cuves de grande capacité, une installation fixe d'extinction assurera la protection. On protège la cuve et son égouttoir.

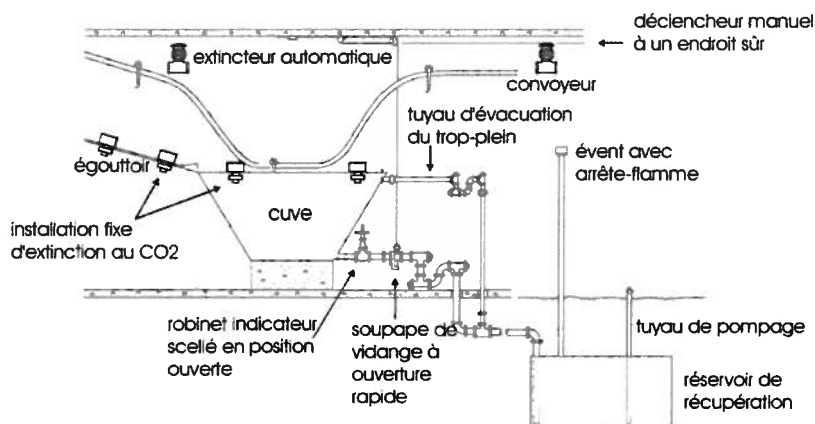


Figure 8.2 - Cuve d'immersion dans un liquide inflammable.

● Dégraissage

Le dégraissage manuel et occasionnel de petites pièces se fait habituellement dans de petites cuves d'immersion. On peut aussi utiliser des cuves à circulation, plus sûres. Le solvant se trouve dans un réservoir sous la cuve vide; pour dégraisser, le travailleur actionne une pédale qui démarre une pompe, le solvant coule d'un robinet sous lequel on nettoie les pièces. Dans le fond de la cuve un drain évacue le solvant vers le réservoir. Comme il y a peu ou pas de solvant dans la cuve, les risques d'incendie restent minimes.

Pour le dégraissage à plus grande échelle, le processus peut être automatisé en amenant les pièces à nettoyer par lots ou en continu à l'aide d'un convoyeur. On peut utiliser une grande cuve d'immersion ou une chambre de dégraissage en pulvérisant ou en vaporisant le solvant [18].

Dans les chambres à pulvérisation, les pièces sont douchées sous le solvant pulvérisé. Il faut utiliser de préférence un solvant ininflammable ou un solvant détenant un point d'éclair très élevé. Avec les solvants combustibles, on devra s'assurer que l'appareillage à dégraisser est pourvu des dispositifs de sécurité appropriés et notamment :

- une ventilation mécanique suffisante pour maintenir la concentration de vapeurs à un maximum de 25 % de la limite inférieure d'inflammabilité en l'absence de personnel, (ce qui nécessite environ 75 m³ d'air frais par litre de solvant évaporé) et de 10 % de la limite inférieure d'inflammabilité en présence de personnel;
- un arrêt automatique de la pompe sur arrêt de la ventilation;
- un arrêt de la pompe sur détection d'incendie;
- une installation fixe d'extinction;
- lorsque le solvant est chauffé, un limiteur de température à maximum et un arrêt de la source de chaleur sur bas niveau de solvant.

Le dégraissage et le nettoyage peuvent aussi se faire en phase gazeuse. Pour cela, il faut chauffer le solvant, de préférence à la vapeur, jusqu'à son point d'ébullition. Il faudrait toujours prendre un solvant sans point d'éclair afin d'éviter la création d'une atmosphère dangereuse. Toutefois, ces solvants considérés comme ininflammables (solvants halogénés) peuvent s'enflammer en phase gazeuse (*cf. le point d'éclair, page 200*). Lorsqu'on utilise un mélange, il faut tester régulièrement la composition du solvant en raison de l'évolution possible du point d'éclair. On devrait aussi munir la chambre de certains dispositifs de sécurité, notamment un limiteur de température à maximum et un dispositif d'arrêt de la source de chaleur sur bas niveau de solvant.

● Séchage

Après l'application d'un liquide inflammable sur l'objet en voie de fabrication, par pulvérisation ou par immersion, vient l'étape du séchage, période pendant laquelle le solvant inflammable continue de s'évaporer. Qui dit vapeurs inflammables dit aussi nécessiter de contrôler les sources d'ignition et de ventiler [19]. Un faible taux de ventilation suffit généralement parce que la plus grande partie du solvant s'est évaporée lors de la pulvérisation ou immédiatement après l'immersion.

Lorsqu'on utilise un four de séchage pour réduire la durée du processus, un chauffage indirect est indispensable ainsi que le maintien d'un taux de ventilation supérieur à celui nécessaire au séchage à l'air libre, tout en s'assurant du maintien de la concentration de vapeurs à un maximum de 25 % de la LII en l'absence de personnel, et de 10 % en présence de personnel. Le chauffage doit être relié à la ventilation afin d'interdire son fonctionnement en l'absence de ventilation. Le four devrait être préventilé quelques minutes avant le démarrage du convoyeur qui amène de nouveaux objets à sécher.

● Récupération de solvant

Il est possible de récupérer les solvants usagés par distillation, lorsqu'il s'agit de solvants constitués d'une seule substance, et non d'un mélange. Ce procédé présente des risques très importants [20] car le dysfonctionnement de l'appareil à distiller peut entraîner son explosion ou une fuite importante de vapeurs inflammables. L'appareil

à distiller devra de préférence être placé dans un abri isolé du bâtiment principal ou dans une enceinte ayant au moins un mur extérieur muni d'évents pour l'évacuation des déflagrations.

L'appareil à distiller doit notamment comprendre les dispositifs de sécurité suivants :

- une soupape de décharge munie d'un tuyau d'évent relié à l'extérieur;
- lorsqu'une pompe amène le solvant, des interrupteurs de bas et haut niveau de liquide;
- un limiteur de température à maximum relié à un dispositif d'alarme et à un dispositif d'arrêt de la source de chaleur;
- un dispositif de surveillance de la source d'eau (débit ou pression) de refroidissement.

Un détecteur de vapeurs de solvants devrait être installé dans le local. Le personnel sera formé au fonctionnement de l'appareil et on établira des procédures pour l'ajustement de l'appareil à distiller en fonction de la température d'ébullition des différents solvants distillés.

■ Méthodes de protection

Les meilleures méthodes de prévention ne peuvent pas toujours empêcher un accident de survenir. Des mécanismes de protection doivent être mis en place afin de réduire les conséquences d'un incendie ou d'une explosion : événements d'explosion, détection des vapeurs, détection des incendies et compartimentation.

● Événements d'explosion

Pour éviter qu'une déflagration ne fasse éclater une construction ou un appareil, il faut évacuer la pression [21]. Les petits locaux servant à la manipulation de solvants très inflammables devraient être ainsi pourvus d'évents d'explosion. Il s'agit de panneaux facilement arrachables au premier souffle d'une déflagration. Il suffit que leur pression de rupture soit inférieure aux pressions de rupture des cloisons du local, tout en étant suffisamment élevée pour résister aux vents. En pratique, pour que la pression de rupture des cloisons soit supérieure à celle des panneaux, il faut souvent les construire en béton armé.

Il n'y a habituellement aucun risque de déflagration à l'intérieur des récipients contenant des solvants parce qu'il n'y a pas suffisamment d'oxygène. Si ce risque existe, on peut aussi munir les récipients d'évents d'explosion. Il s'agit de disques de rupture. Si on craint que le souffle d'une déflagration ne brûle quelqu'un ou ne propage un incendie, on peut recouvrir les disques de ruptures d'arrête-flamme.

● Détection des vapeurs

Il existe des détecteurs de vapeurs inflammables conçus et calibrés en fonction du type de vapeurs attendues. Pour la détection des vapeurs de solvants, plus lourdes que l'air, les détecteurs seront posés près du plancher, sur les trajets possibles des vapeurs qu'on a identifiés. Les détecteurs ne sont habituellement pas nécessaires si les mesures appropriées pour contrôler l'émission de ces vapeurs ont été prises, si une ventilation suffisante existe, et si, de plus, on a asservi le fonctionnement des appareils producteurs de vapeurs à la ventilation.

● Détection des incendies

La croissance des incendies impliquant des solvants inflammables étant extrêmement rapide, une réaction aussi rapide s'impose pour la sécurité des occupants et la protection des biens. Un réseau de détection des incendies permet d'alerter très vite les occupants, soit directement par des alarmes sonores disposées aux endroits stratégiques, soit indirectement en relayant les signaux d'alarme à un poste de garde. Les relais d'un tableau d'alarme permettent aussi d'enclencher des fonctions auxiliaires telles la fermeture de portes ou d'éléments coupe-feu, l'arrêt de la production, l'arrêt des pompes de solvants, le déclenchement de l'installation fixe d'extinction, etc.

Il existe plusieurs types de détecteurs permettant de contrer les différentes sortes d'incendie et convenant aux différents environnements. Toutefois, si on doit placer un détecteur dans une atmosphère dangereuse, le choix est restreint aux détecteurs de chaleur de sécurité.

● Isolement, séparation

Un bon moyen de protection consiste à isoler tout danger d'incendie important dans une enceinte constituée de cloisons coupe-feu ou résistante aux déflagrations. L'incendie sera alors confiné à son lieu d'origine pendant un certain moment, ce qui permet l'évacuation des occupants en toute sécurité et l'arrivée des pompiers. Le compartimentage augmente aussi l'efficacité des installations fixes d'extinction. Il est principalement utilisé pour isoler les stocks importants de solvants ou les opérations à risques, comme la pulvérisation au pistolet ou l'immersion.

Le degré de résistance au feu nécessaire sera déterminé en fonction de l'importance du danger ou selon les prescriptions des codes de construction ou de prévention des incendies. L'intégrité des enceintes résistantes au feu sera assurée en protégeant les ouvertures à l'aide de portes ou d'éléments coupe-feu. On devrait normalement laisser fermer les portes et les éléments placés au bas des enceintes et maintenir une pression interne inférieure à la pression externe afin d'éviter un échappement des vapeurs inflammables. Le compartimentage est complété en éliminant toutes les sources d'ignition, en ventilant l'enceinte et en prenant les mesures pour contenir les déversements accidentels de solvants.

■ Méthodes d'extinction

Le matériel d'extinction peut empêcher un début d'incendie de dégénérer en catastrophe. Pour contrer les feux de solvants, le marché offre plusieurs types d'agents extincteurs utilisables soit manuellement, soit automatiquement en installations fixes d'extinction. L'application manuelle d'un agent extincteur peut se faire à l'aide d'un extincteur portatif, sur chariot ou fixé à demeure.

● Agents extincteurs

Tous les agents extincteurs ne conviennent pas à tous les types de feu. Les feux peuvent être répartis en trois classes principales. À la classe A correspondent les feux de matériaux solides dont la combustion se fait normalement avec formation de braises, la classe B les feux de liquides ou de solides liquéfiables et la classe C les feux de gaz. Un agent extincteur peut agir efficacement sur plus d'une classe de feu. Pour combattre les feux de la classe B (ceux impliquant les solvants), on dispose de plusieurs types d'agents extincteurs : l'eau, les poudres chimiques, les mousses, le dioxyde de carbone

(CO₂). Les agents extincteurs gazeux, substitués du halon, comprennent deux familles : les gaz inertes (comprimés) et les hydrocarbures halogénés (liquéfiés).

Chaque agent extincteur présente des avantages et des inconvénients. Les agents gazeux agissent presque instantanément, mais en revanche, ils se dissipent rapidement et n'empêchent pas les ré-ignitions possibles. Ils ne laissent pas de résidus, ce qui permet d'utiliser le solvant après l'extinction. Les poudres chimiques agissent assez rapidement et laissent des dépôts à la surface du liquide empêchant une ré-ignition pendant un certain temps, mais contaminent les solvants. Les mousses comprennent des substances de différentes compositions. Elles prennent beaucoup plus de temps à produire une extinction complète parce qu'il faut qu'elles recouvrent complètement la surface du solvant pour empêcher que les vapeurs ne se mélangent à l'oxygène de l'air, et parce que la faible quantité d'eau qu'elles contiennent ne peut apporter un effet de refroidissement appréciable pour ce genre de feu. Avec les solvants polaires (miscibles dans l'eau), il faut une mousse spéciale pour éviter que le solvant n'absorbe l'eau de la mousse et ne la détruise. En revanche, les mousses restent en place un moment, empêchant une ré-ignition de façon efficace.

● Extincteurs portatifs

Les extincteurs portatifs servent à combattre le tout début d'un incendie, alors qu'il génère encore peu de chaleur et de gaz dangereux. On doit disposer d'extincteurs portatifs à proximité de tout lieu de manipulation ou de stockage de solvants. Ils seront placés bien en vue et à portée de main. Les extincteurs à eau ne conviennent généralement pas aux feux de solvants.

● Installations fixes d'extinction à agents spéciaux

On les utilise en projection localisée pour protéger un appareil en particulier, tel qu'une cuve d'immersion ou une cabine de pulvérisation au pistolet, ou en saturation de l'air ambiant, pour protéger un espace clos, tel qu'un local de stockage de solvants [22]. En projection localisée, les buses directionnelles sont disposées autour de la cuve ou de la machine à protéger, en les orientant vers les surfaces à protéger. En saturation de l'air ambiant, on place les buses omnidirectionnelles au plafond afin de diffuser et de répandre de façon uniforme l'agent extincteur dans la pièce à protéger; on peut ainsi éteindre tout début d'incendie, quel que soit son point d'origine.

Les installations fixes d'extinction comprennent des bouteilles d'agent extincteur, des dispositifs de commande pour l'ouverture des bouteilles, des tuyaux et des buses pour la dispersion de l'agent extincteur, des détecteurs d'incendie et des dispositifs de déclenchement manuels. Lors du déclenchement, l'agent extincteur sort de toutes les buses en même temps jusqu'à ce que les bouteilles soient vides.

Les poudres chimiques et le dioxyde de carbone conviennent très bien en projection localisée et en saturation de l'air ambiant. La mousse à faible foisonnement s'applique en projection localisée et la mousse à grand foisonnement en saturation de l'air ambiant. Les agents de substitution au halon ne s'appliquent qu'en saturation de l'air ambiant. Les agents extincteurs gazeux appliqués en saturation de l'air ambiant sont à utiliser dans des espaces clos et hermétiques pour maintenir la concentration du gaz extincteur. En pratique, il est très difficile de construire des locaux étanches aux gaz et surtout, de maintenir cette étanchéité à long terme. Le dioxyde de carbone qui agit en réduisant la concentration d'oxygène à un niveau bas possède aussi sa propre toxicité et présente donc un risque certain pour la sécurité des travailleurs.

En pratique, on restreint la protection par saturation de l'air ambiant des installations à poudre chimique ou à gaz extincteur aux petits locaux de stockage. La protection des grands espaces nécessiterait une quantité trop importante d'agent

extincteur et entraînerait des coûts très élevés. Pour les plus grands espaces, les extincteurs automatiques à eau s'avèrent presque la seule solution.

Quel que soit l'agent extincteur utilisé, on doit prendre les mesures pour éviter que l'eau contaminée qui ruisselle n'atteigne les égouts ou l'environnement. Ce peut être l'eau d'un réseau d'extincteurs automatiques ou l'eau utilisée par le service d'incendie.

● Extincteurs automatiques à eau

Ils protègent non pas de petits locaux ou des appareils en particulier, mais l'ensemble d'un bâtiment. Ces installations comprennent de la tuyauterie d'acier et des têtes uniformément disposées dans le bâtiment. L'eau provient soit d'un branchement à un réseau d'eau public ou d'un réservoir privé d'une capacité de quelques centaines de mètres cubes. Les têtes habituellement fermées se déclenchent individuellement sous l'effet de la chaleur de l'incendie. Pour les emplacements à très haut risque, on pose des têtes ouvertes, et un réseau de détection commande le fonctionnement [22].

Les extincteurs automatiques à eau conviennent pour les incendies de solvants, en raison de l'importante quantité d'eau pouvant être déversée si nécessaire, contrairement aux extincteurs portatifs à eau, ce qui assure un important effet de refroidissement. Pour les feux de solvants à très bas point d'éclair, l'eau refroidit pour empêcher l'acier de structure d'atteindre des températures élevées et de céder, et peut empêcher les déflagrations, mais elle ne peut faire l'extinction. Dans ces cas, on peut ajouter un concentré pour produire de la mousse durant les premières minutes de déversement.

Pour la protection des entrepôts de solvants, la quantité d'eau que peuvent déverser les extincteurs automatiques à eau doit correspondre à la violence potentielle de l'incendie. On considère le point d'éclair des solvants, le type et la capacité des contenants, la hauteur de stockage, etc. La protection de fûts de solvants très inflammables exige les débits d'eau les plus élevés. Le stockage de ces fûts empilés sur palettes n'est pas protégeable. Lorsqu'il y a des installations d'emménagement, on doit ajouter des têtes à l'intérieur de ces installations pour arriver à contrôler les incendies.

L'eau et la mousse servent non seulement à éteindre les incendies, mais elles peuvent aussi les prévenir. Par exemple, s'il y a un déversement accidentel important sur un quai de chargement de camions ou de wagons citernes, on peut déclencher l'installation de protection pour empêcher qu'un incendie ne survienne, en raison des conséquences potentiellement très graves.

● Eau pulvérisée

Les installations à eau pulvérisée ressemblent quelque peu aux installations d'extincteurs automatiques à eau, sauf qu'elles ne protègent pas des bâtiments, mais des appareils ou des équipements en projection localisée à l'aide de buses directionnelles ouvertes. Elles protègent efficacement les réservoirs extérieurs de solvants contre les risques de voisinage. S'il y a un incendie à proximité, l'eau refroidira le réservoir menacé, l'empêchant de surchauffer et d'éclater.

● Eau atomisée

Les installations à eau atomisée vaporisent de l'eau. L'air saturé de vapeur d'eau ne peut plus supporter la combustion et le feu s'éteint très rapidement. Très

peu d'eau suffit. On peut protéger des équipements en projection localisée ou des pièces en saturation de l'air ambiant. Il n'est pas nécessaire que les pièces soient étanches, contrairement aux agents extincteurs gazeux. En revanche, il faut beaucoup de pression pour vaporiser l'eau et donc une pompe ou un réservoir sous pression.

● Suppression des déflagrations

On peut empêcher totalement les déflagrations de se produire en remplaçant l'oxygène de l'air par un gaz inerte, mais cette méthode n'est pas facile à mettre en œuvre, sauf parfois pour de petits espaces fermés.

Les déflagrations naissent et se développent en quelques dixièmes de secondes. On peut les supprimer si on peut les détecter et diffuser un agent extincteur plus rapidement que leur taux de développement. Pour la suppression des déflagrations, on doit tout d'abord disposer de détecteurs extrêmement rapides. Les détecteurs de chaleur ou de fumée ne conviennent absolument pas. Il faut plutôt des détecteurs de lumière sensibles aux rayons ultraviolets ou infrarouges qui réagissent en millièmes de secondes. Les longueurs d'onde de leur spectre de sensibilité ne devront normalement jamais être présentes dans leur champ de détection, on obtiendrait autrement de fausses alarmes et des déversements accidentels de l'agent extincteur. On peut aussi recourir à des détecteurs manovélocimétriques, c'est-à-dire sensibles à une élévation brusque de la pression. On peut utiliser de l'eau, un agent gazeux ou une poudre chimique comme agent extincteur. Il faut un nombre adapté de buses pour assurer un mélange rapide de l'agent extincteur avec les vapeurs inflammables. Avec une telle protection, un début de déflagration est rapidement stoppé avant qu'on atteigne une pression destructrice [22].

■ Planification de la sécurité incendie

Une bonne planification de la sécurité incendie permet de réduire de façon importante la probabilité qu'un incendie ou qu'une explosion ne survienne et de réduire l'ampleur des conséquences d'un tel accident. La planification peut comprendre les éléments suivants [23] :

- un plan de la propriété, des bâtiments, de l'emplacement des stocks de solvants, des dispositifs de sécurité, des voies d'accès, des issues de secours, etc.;
- une connaissance approfondie des lieux et de leurs caractéristiques, de l'emplacement des extincteurs portatifs, des dispositifs de déclenchement manuels, des soupapes de fermeture d'urgence, etc.;
- une étude des ressources humaines portant sur le personnel affecté à la sécurité, les personnes formées pour l'utilisation des extincteurs portatifs ou des tuyaux d'incendie, les personnes compétentes pour prodiguer les premiers soins; la liste des numéros de téléphone des personnes et des organismes à contacter en cas d'urgence; une liste des personnes handicapées et de leurs besoins en cas d'urgence;
- une étude des matières dangereuses et de leurs propriétés, des problèmes de compatibilité entre certaines substances, des matières facilement inflammables;
- une étude des risques d'incendie, d'explosion, de déversements accidentels de liquides, de contamination de l'environnement, etc.;
- la désignation de personnes responsables et formées pour réagir aux situations d'urgence, et l'implication de tout le personnel aux mesures d'urgence; chacun devrait connaître les moyens pour réduire les risques d'incendie, ce qu'il faut faire lorsqu'il découvre un début d'incendie ou lorsqu'il entend une alarme; les gestionnaires de l'établissement devraient

- s'impliquer dans la gestion du plan de sécurité incendie et s'assurer que le plan est mis en place et régulièrement tenu à jour;
- l'élaboration de mesures d'urgence comprenant l'alarme, l'alerte du service d'incendie, l'accès du service d'incendie à la propriété et aux bâtiments, l'évacuation des occupants, le contrôle de l'incendie, la protection de l'environnement, etc.;
 - la pratique d'exercices simulant une situation d'urgence et la formation du personnel dans l'utilisation du matériel de sécurité disponible;
 - la vérification et l'entretien du matériel de sécurité;
 - la mise en place de mesures de sécurité alternatives en cas d'interruption de la protection; par exemple, si un réseau d'extincteurs automatiques doit être fermé pour réparation ou modification, la fermeture devrait avoir lieu pendant l'arrêt des opérations à risques ou des mesures de sécurité additionnelles devraient être mises en place pour compenser;
 - la formation du personnel face aux risques d'incendie : transvasement sécurisé d'un solvant d'un fût à un bidon, entretien des cabines de pulvérisation, récupération sécurisée des solvants déversés accidentellement, etc.;
 - la planification de l'accueil du service d'incendie lors d'une intervention : guider rapidement vers l'incendie, fournir un plan du site, et informer des matières dangereuses sur les lieux et des dispositifs de sécurité disponibles;
 - l'affichage des plans d'évacuation, des mesures d'urgence les plus importantes, des numéros de téléphone en cas d'urgence, etc.

■ Conclusion

Les solvants inflammables et combustibles présentent des risques importants d'incendie et d'explosion qu'il faut gérer pour assurer la protection des vies et des biens. Cette gestion comporte une connaissance des propriétés dangereuses des solvants, des risques et des mesures de sécurité. Les mesures prises pour réduire les risques, prévenir les incendies et s'en protéger doivent satisfaire aux règlements en vigueur. Il ne faut pas non plus hésiter à apporter des mesures de sécurité supplémentaires, en fonction du niveau de sécurité souhaité et des ressources disponibles.

Bibliographie

1. National Fire Protection Association. — *Fire Protection Handbook*. Quincy, 1997, 2 400 p.
2. National Fire Protection Association. — *Flammable and Combustible Liquids Code*. NFPA-30, Quincy, 2000, 114 p. *Code des Liquides inflammables et combustibles*, 1996.
3. De Nevers N. — A Fatal Fire with Nonflammable Methyl Chloroform. *Archives of Environmental Health*, 1986, 41, 279-281.
4. Mahieu J.C. — *Dégraissage des métaux, choix des techniques et des produits*. Fiche pratique de sécurité ED 48, Institut national de recherche et de sécurité, Paris, 1994.
5. Bégin D., Gérin M. — *La Substitution des solvants par le d-limonène*. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail, Montréal, 1999, 42 p.
6. Lewis R.J. — *Hawley's condensed chemical dictionary*. Van Nostrand Reinhold, New York, 12^e édition, 1993, 1275 p.
7. National Fire Protection Association. — *Fire Protection Guide to Hazardous Materials*. Quincy, 1991, 10^e édition, 550 p.
8. Gouvernement du Québec. — *Règlement sur la santé et la sécurité du travail*. Gazette officielle du Québec, 2001.
9. National Fire Protection Association. — *Exhaust Systems for Air Conveying of Vapors, Gases, Mists, and Noncombustible Particulate Solids*. NFPA-91, Quincy, 1999, 15 p.

10. Conseil national de recherches Canada. — *Code national de prévention des incendies*. Ottawa, 1995, 179 p.
11. National Fire Protection Association. — *Spray Application Using Flammable or Combustible Materials*. NFPA-33, Quincy, 1995, 33 p. *Norme sur la pulvérisation de matières inflammables ou combustible*, 1995
12. Association canadienne des normes. — *Code de l'électricité du Québec*, Toronto, 1999, 846 p.
13. Underwriters' Laboratories of Canada. — *Storage Vaults*. ULC/ORD-C142.6-2000, Toronto, 17 p.
14. National Fire Protection Association. — *Code for the Manufacture and Storage of Aerosol Products*. NFPA-30B, Quincy, 1998, 39 p.
15. INRS. — *Ventilation des cabines d'application par pulvérisation de produits liquides*. Guide pratique de ventilation 9.1, ED839, Institut national de recherche et de sécurité, Paris, 2000, 22 p.
16. National Fire Protection Association. — *Dipping and Coating Processes Using Flammable or Combustible Materials*. NFPA-34, Quincy, 2000, 23 p.
17. INRS. — *Cuves de traitement de surface*. Guide pratique de ventilation 2, ED651, Institut national de recherche et de sécurité, Paris, 1998, 23 p.
18. Factory Mutual. — *Metal Cleaning*. Property Loss Prevention Data Sheet 7-97, Johnston, 1998, 9 p.
19. National Fire Protection Association. — *Ovens and Furnaces*. NFPA-86, Quincy, 1999, 74 p.
20. Factory Mutual. — *Waste Solvent Recovery*. Property Loss Prevention Data Sheet 7-2, Johnston, 1998, 7 p.
21. National Fire Protection Association. — *Guide for Venting of Deflagrations*. NFPA-68, Quincy, 1998, 57 p.
22. Bonneville J.P. — *Installations fixes d'extinction*. Presses internationales Polytechnique, Montréal, 1999, 452 p.
23. Office of the Ontario Fire Marshall. — *Fire Safety Planning for Industrial Occupancies*. OFM-TG-02-2000, Ontario, 2000, 22 p. <http://www.gov.on.ca/OFM/guidetec/2000-02ind.htm>

Annexes

Annexe I

Autres sources d'information

● Sites Internet

Conseil national de recherches du Canada :
<http://www.nrc.ca/corporate/francais/index.html>

CSA International (Association canadienne des normes) :
http://www.csa.ca/french/fr_home/index.htm

FM Global (Factory Mutual) : <http://www.fmglobal.com/>

Institut national de recherche et de sécurité (INRS) : <http://www.inrs.fr>

Laboratoires des assureurs du Canada (ULC) : <http://www.ulc.ca/>

National Fire Protection Association : <http://www.nfpa.org/>

Office of the Ontario Fire Marshall : <http://www.gov.on.ca/OFM/>

Organisation internationale du travail : <http://www.ilo.org/>

● Autres documents

Grant C.C. — *Fire, ILO Encyclopaedia of Occupational Safety and Health*, chapter 41, Bureau international du travail, Genève, 1998, 29 p.

INRS. — *Incendie et lieux de travail*. ED 789, Institut national de recherche et de sécurité, Paris, 1999, 76 p.

INRS. — *Les Extincteurs d'incendie portatifs et mobiles*. ED 789, Institut national de recherche et de sécurité, Paris, 2000, 58 p.

INRS. — *Prévention des incendies sur les lieux de travail*. Aide-mémoire TJ 20, Institut national de recherche et de sécurité, Paris, 2000, 27 p.

INRS. — *Aération et assainissement des ambiances de travail*. Réglementation générale, ED 720, Institut national de recherche et de sécurité, Paris, 1999, 48 p.

Mairesse M., Petit J.M. — *Gaz et liquides combustibles, Réglementation pour le stockage et l'utilisation*, ND 2083-172-99. *Cahiers de notes documentaires*, 1998, 172, 1-46.

Petit J.M. — *Les agents extincteurs gazeux utilisés dans les installations fixes*, ND 2106-175-99. *Cahiers de notes documentaires*, 1999, 175, 41-49.

Annexe II

Principaux textes réglementaires français applicables aux solvants inflammables

Bien qu'elle traite des principaux textes réglementaires français certains, éléments de cette annexe sont également pertinents, avec des modifications mineures, au contexte canadien, soit la section III (explosion) et les éléments touchant au transport (règlement sur le transport des marchandises dangereuses, T-19.01-DORS/85-77, gouvernement du Canada).

● Classification des liquides combustibles

La classification des liquides combustibles (donc applicable aux solvants inflammables), en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques, varie d'un texte réglementaire à l'autre.

Les principaux textes qui définissent une classification des liquides combustibles sont les suivants :

- le code du travail : classement des substances et préparations dangereuses (ministère du Travail);
- la réglementation des installations classées pour la protection de l'environnement : nomenclature (ministère de l'Environnement);
- la réglementation des transports : transports routiers, ferroviaires, maritimes et aériens, classes de danger (ministère des Transports);
- les règles d'aménagement et d'exploitation des dépôts d'hydrocarbures : classement des hydrocarbures (ministère de l'Industrie);

Les caractéristiques physico-chimiques retenues dans ces différents textes sont respectivement :

- point éclair, température d'ébullition pour le ministère du Travail;
- point éclair, pression de vapeur pour le ministère de l'Environnement;
- point éclair, température critique, pression de vapeur pour le ministère des Transports;
- point éclair, pression de vapeur pour le ministère de l'Industrie.

On retrouve à la page 228 de cette annexe le détail des divers systèmes de classement correspondant.

● Incendie

Textes réglementaires relatifs à la mise en œuvre des solvants inflammables

La mise en œuvre des solvants inflammables est l'objet de plusieurs réglementations particulières à des installations de destination ou d'importance différentes, telles que celles des établissements industriels ou commerciaux, des installations classées pour la protection de l'environnement, des établissements recevant du public, des immeubles de grande hauteur, des habitations collectives ou individuelles, chacune de ces réglementations n'étant pas exclusive des autres.

Parmi l'importante et complexe législation relative aux produits combustibles, il existe pour leur stockage et leur utilisation différentes réglementations concernant la santé publique, l'hygiène et la sécurité des personnes et la protection de l'environnement.

En ce qui concerne les établissements industriels et commerciaux, le Code du travail est le recueil de textes réglementaires de base.

Lorsque l'établissement remplit les conditions fixées pour être une installation classée pour la protection de l'environnement (quantités stockées ou utilisées supérieures au seuil de classement, activités reconnues comme dangereuses, etc), les prescriptions de la loi du 19 juillet 1976 modifiée relative aux installations classées pour la protection de l'environnement et les dispositions du décret d'application du 21 septembre 1977 modifié sont à prendre en compte. Suivant la gravité des dangers ou des inconvénients que peut présenter l'installation en exploitation, elle est soumise à la procédure de déclaration ou d'autorisation.

Les établissements industriels et commerciaux peuvent aussi être classés « établissements recevant du public » (ERP) et/ou « immeubles de grande hauteur » (IGH) ou occuper une partie de tels établissements. Ils peuvent parfois même être implantés dans des habitations individuelles ou collectives. Sont alors applicables en plus, les réglementations relatives à chacun de ces types de construction.

Les principaux textes réglementaires de base sont énumérés ci-dessous.

Ministère du Travail

Code du Travail :

- art. R 232-5-7;
- art. R 232-12-9 à 232-12-16, art. R 233-83 et R 233-84;
- art. R 233-140 à R 233-150;
- décret n° 47-1619 du 23 août 1947 (JO du 28 août 1947) modifié concernant les mesures particulières relatives à la protection des ouvriers qui exécutent des travaux de peinture ou de vernissage par pulvérisation.

Ministère de l'Environnement

Lorsque l'établissement remplit les conditions fixées pour être installation classée pour la protection l'environnement, le chef d'établissement doit s'assurer qu'il est conforme aux prescriptions de la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 modifiée relative aux installations classées pour la protection de l'environnement et aux dispositions du décret n° 77-1133 du 21 septembre 1977 modifié pris pour l'application de cette loi. La plupart des arrêtés-types pris en application de ce décret contiennent des mesures de prévention contre l'incendie.

Arrêtés-types de la réglementation sur les installations classées pour la protection de l'environnement en application de la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 modifiée :

- rubrique n° 1430 : liquides inflammables, définition;
- rubrique n° 1431 : fabrication industrielle de liquides inflammables;

- rubrique n° 1432 : stockage en réservoirs manufacturés de liquides inflammables;
- rubrique n° 1433 : installations de mélange ou d'emploi de liquides;
- rubrique n° 1434 : installations de remplissage ou de distribution de liquides inflammables;
- rubrique n° 2450 : imprimeries ou ateliers de reproduction graphique sur tout support.
- rubrique n° 2940 : application, cuisson, séchage de vernis, peinture, apprêt, colle, enduit, etc.

Ministère de l'Intérieur

Code de la construction et de l'habitation : art. R 123-9.

Arrêté du 18 octobre 1977 modifié portant règlement de sécurité pour la construction des immeubles de grande hauteur et leur protection contre les risques d'incendie et de panique.

Arrêté du 25 juin 1980 modifié : règlement de sécurité contre les risques d'incendie et de panique dans les établissements recevant du public.

Caisse nationale d'assurance maladie

Recommandations :

- R 85 : extraction de matières grasses par un solvant inflammable;
- R 162 : chargement et déchargement des liquides inflammables transportés en navires et bateaux citernes;
- R 208 : centrifugation de mélanges contenant un liquide inflammable ou un produit instable;
- R 256 : colles et adhésifs; risque d'intoxication et d'explosion;
- R 368 : chargement, déchargement et transport des matières dangereuses par route;
- R 374 : chargement, déchargement, transport des matières dangereuses par voie ferrée.

● Explosion

La directive du Conseil de l'Union européenne 1999/92/CE concerne les prescriptions minimales visant à améliorer la protection en matière de sécurité et de santé chez les travailleurs susceptibles d'être exposés au risque d'atmosphères explosives. Elle spécifie, entre autres, la classification des emplacements où des atmosphères explosives peuvent se présenter.

Gaz et vapeurs

Zone 0 : emplacement où une atmosphère explosive consistant en un mélange avec l'air de matières combustibles sous forme de gaz, de vapeur ou de brouillard est présente en permanence ou pendant de longues périodes ou fréquemment.

Zone 1 : emplacement où une atmosphère explosive consistant en un mélange avec l'air de matières combustibles sous forme de gaz, de vapeur ou de brouillard est susceptible de se former occasionnellement en fonctionnement normal.

Zone 2 : emplacement où une atmosphère explosive consistant en un mélange avec l'air de matières combustibles sous forme de gaz, de vapeur ou de brouillard n'est pas susceptible de se former en fonctionnement normal ou, si une telle formation se produit néanmoins, n'est que de courte durée.

N.B. Cette classification reprend la définition des zones à risques d'explosion proposée dans la norme européenne NF EN 1127-1 « Sécurité des machines. Partie 1 :

Prévention et protection contre l'explosion». Cette classification a été récemment adoptée pour le Code canadien de l'électricité.

Les autres principales prescriptions réglementaires relatives aux installations et aux équipements dans les zones à risques d'explosion sont contenues dans les textes suivants.

Ministère chargé de l'Industrie

- Décret n° 78-779 du 17 juillet 1978 modifié, portant règlement de la construction du matériel électrique utilisable en atmosphère explosive;
- décret n° 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 relatif aux appareils et aux systèmes de protection destinés à être utilisés en atmosphères explosibles et arrêté d'application (transposition en droit français de la Directive n° 94/9/CE).

Ministère chargé de l'Environnement

- Décret n° 77-1133 du 21 septembre 1977 modifié, relatif aux installations classées pour la protection de l'environnement;
- arrêté du 31 mars 1980 concernant les installations électriques des installations classées et susceptibles de présenter des risques d'explosion.

Ministère chargé du Travail

Décret n° 88-1056 du 14 novembre 1988 concernant la protection des travailleurs dans les établissements qui mettent en œuvre des courants électriques.

● Aération et assainissement des ambiances de travail

Le décret n° 84-1094 du 7 décembre 1984 fixe les règles relatives à l'aération et l'assainissement de l'air des locaux de travail auxquelles doivent se conformer les maîtres d'ouvrage entreprenant la construction ou l'aménagement de bâtiment destiné à l'exercice d'une activité industrielle, commerciale ou agricole.

Le décret n° 84-1093 du 7 décembre 1984 fixe les règles générales relatives à l'assainissement de l'air et à l'aération des locaux de travail que doivent respecter les employeurs.

Une circulaire du 9 mai 1985 commente ces deux décrets sur les plans technique et pratique.

L'arrêté du 8 octobre 1987 est relatif au contrôle périodique des installations d'aération et d'assainissement des locaux de travail.

L'arrêté du 9 octobre 1987, complété par l'arrêté du 24 décembre 1993, est relatif au contrôle de l'aération et de l'assainissement prescriptible par l'inspecteur du travail.

● Détail des divers systèmes de classement des liquides combustibles

Code du travail

Classement des substances et préparations dangereuses

Selon l'article R 231-51 du code du Travail, les substances et préparations dangereuses sont, en raison de leurs propriétés physico-chimiques, toxicologiques et écotoxicologiques, classées en quinze catégories de danger. Ne sont reprises ci-

dessous que celles se rapportant au caractère inflammable. Il est à noter que des produits... liquides classés différemment (toxique, corrosif...) peuvent être combustibles.

Substances et préparations classées *extrêmement inflammables* : liquides de point éclair $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et température d'ébullition $\leq 35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

R 12. Extrêmement inflammable

F +

Extrêmement inflammable

Substances et préparations classées *facilement inflammables* :

- liquides, de point éclair $< 21\text{ }^{\circ}\text{C}$, mais qui ne sont pas extrêmement inflammables;
- qui, au contact de l'eau ou de l'air humide, dégagent des gaz extrêmement inflammables à raison de 1 l/kg/h minimum;
- susceptibles de s'échauffer et finalement de s'enflammer au contact de l'air à température ambiante et sans apport d'énergie.

R 11. Facilement inflammable

R 15. Au contact de l'eau dégage des gaz extrêmement inflammables

R 17. Spontanément inflammable à l'air

F

Facilement inflammable

Substances et préparations classées *inflammables* : liquides tels que $21\text{ }^{\circ}\text{C} \leq \text{point d'éclair} \leq 55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

R 10. Inflammable

Ni symbole ni indication de danger

Réglementation des installations classées pour la protection de l'environnement. Nomenclature

Arrêté-type n° 1430

Liquides inflammables (à l'exclusion des alcools de bouche, eaux-de-vie et autres boissons alcoolisées)

Ils sont divisés en quatre catégories :

- A : liquides extrêmement inflammables (coefficient 10) : oxyde de diéthyle et tout liquide dont le point d'éclair est inférieur à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et dont la pression de vapeur à $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ est supérieure à 105 pascals;
- B : liquides inflammables de première catégorie (coefficient 1) : tous liquides inflammables dont le point d'éclair est inférieur à $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ et qui ne répondent pas à la définition des liquides extrêmement inflammables;
- C : liquides inflammables de deuxième catégorie (coefficient 1/5) : tous liquides dont le point d'éclair est supérieur ou égal à $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ et inférieur à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, sauf les fiouls lourds;
- D : liquides peu inflammables (coefficient 1/15) : fiouls (ou mazout) lourds tels qu'ils sont définis par les spécifications administratives.

Remarques

Si des liquides inflammables sont stockés dans la même cuvette de rétention ou manipulés dans le même atelier, ils sont assimilés à des liquides de la catégorie présente la plus inflammable.

Hors les produits extrêmement inflammables, les liquides inflammables réchauffés dans leur masse à une température supérieure à leur point d'éclair sont assimilés à des liquides inflammables de première catégorie.

Si des liquides sont contenus dans des réservoirs en fosse ou en double enveloppe avec système de détection de fuite ou assimilés, les coefficients visés ci-dessus sont divisés par 5.

Le régime de classement d'une installation est déterminé en fonction de la « capacité totale équivalente » exprimée en capacité équivalente à celle d'un liquide inflammable de la première catégorie, selon la formule :

C équivalente totale = $10A + B + C/5 + D/15$ où chaque lettre correspond à une catégorie précédemment définie.

Remarque : il est à noter que des produits... liquides classés différemment (toxique, corrosif...) peuvent être combustibles.

Transport routier, ferroviaire et par voies de navigation intérieures. Classes de danger

Arrêté du 5 décembre 1996 dit arrêté « ADR », arrêté du 6 décembre 1996 dit arrêté « RID » et arrêté du 12 mars 1998 dit arrêté « ADNR ».

Classe 3 : matières liquides inflammables

Sont considérées comme matières liquides inflammables :

- les liquides ayant une tension de vapeur d'au plus 300 kPa (3 bars) à 50 °C, un point d'éclair inférieur ou égal à 61 °C et qui ne sont pas complètement gazeux à la pression standard de 101,3 kPa;
- les liquides ou solides à l'état fondu, de point d'éclair supérieur à 61 °C, remis au transport ou transportés à chaud à une température égale ou supérieure à leur point d'éclair;
- ainsi que le carburant diesel, le gazole et l'huile de chauffe légère de point d'éclair supérieur à 61 °C.

Remarque : sont exclues de la classe 3 les matières non toxiques et non corrosives ayant un point éclair supérieur à 35 °C qui n'entretiennent pas la combustion sauf si la température de transport est égale ou supérieure à leur point d'éclair, les liquides inflammables qui, en raison de leurs propriétés dangereuses supplémentaires, sont soit énumérées, soit assimilées dans d'autres classes et les liquides très toxiques à l'inhalation, de point éclair inférieur à 23 °C.

Elles sont divisées en huit catégories (A, B, C, D, E, F, G, H) dont :

- matières de point éclair < 23 °C non toxiques, non corrosives (catégorie A);
- matières de point éclair < 23 °C toxiques (B);
- matières de point éclair < 23 °C corrosives (C);
- matières de point éclair < 23 °C corrosives, toxiques (D);
- matières de point éclair compris entre 23 et 61 °C pouvant présenter un degré mineur de toxicité ou de corrosivité (E);
- matières et préparations de point éclair < 23 °C servant de pesticides (F);
- matières de point éclair > 61 °C transportées ou remises au transport à chaud à une température supérieure ou égale à leur point d'éclair (G).

Groupes de danger :

- groupe a : matières très dangereuses (liquides de point éclair < 23 °C très toxiques ou très corrosifs ou ayant un point d'ébullition ou début d'ébullition de 35 °C au plus);
- groupe b : matières dangereuses (liquides de point éclair < 23 °C non classés sous la lettre a);

- groupe c : matières présentant un degré de danger mineur (liquides de point d'éclair compris entre 23 °C et 61 °C ainsi que certaines matières visqueuses).

Remarque : il est à noter que des produits... liquides classés différemment (toxique, corrosif...) peuvent être combustibles.

Transport maritime. Classes de danger

Arrêté du 2 juillet 1997. Règlement sur la sécurité des navires

Classe 3 : matières liquides inflammables

Sont considérés comme liquides inflammables les liquides, les mélanges de liquides ou les liquides contenant des matières solides en solution ou en suspension, qui dégagent des vapeurs inflammables à une température égale ou inférieure à 61 °C en creuset fermé (en vase clos).

La classe 3 inclut également les matières transportées ou présentées au transport à des températures élevées et émettant des vapeurs inflammables à une température égale ou inférieure à la température maximale de transport.

Remarque : sont exclus les liquides ayant un point d'éclair supérieur à 35 °C qui n'entretiennent pas la combustion sauf si la température de transport est égale ou supérieure à leur point d'éclair. Certains liquides inflammables peuvent être toxiques et/ou corrosifs, ce qui est indiqué sur la fiche individuelle de la matière.

Elles sont divisées en trois catégories :

- classe 3.1 : liquides dont le point d'éclair est inférieur à - 18 °C en creuset fermé (matières à point d'éclair faible);
- classe 3.2 : liquides dont le point d'éclair est égal ou supérieur à - 18 °C et inférieur à 23 °C en creuset fermé (matières à point d'éclair moyen);
- classe 3.3 : liquides dont le point d'éclair est égal ou supérieur à 23 °C et inférieur ou égal à 61 °C en creuset fermé (matières à point d'éclair élevé).

Remarque : certains produits inflammables qui présentent un autre risque peuvent être classés sous la rubrique correspondante. Il peut s'agir :

- de la catégorie 4.3 : matières qui au contact de l'eau dégagent des gaz inflammables;
- de la catégorie 6.1 : matières toxiques;
- de la catégorie 8 : matières corrosives.

Le groupe d'emballage est déterminé en fonction du point d'éclair et du point d'ébullition.

Les trois groupes d'emballage qui sont fonction du danger que les marchandises représentent correspondent à des niveaux d'épreuve différents auxquels doivent satisfaire les colis (chute, étanchéité, pression, gerbage) :

- groupe d'emballage I : point initial d'ébullition ≤ 35 °C;
- groupe d'emballage II : point d'éclair en creuset fermé < 23 °C, point initial d'ébullition > 35 °C;
- groupe d'emballage III : point d'éclair en creuset fermé ≥ 23 °C et ≤ 61 °C, point initial d'ébullition > 35 °C.

Remarque : les matières visqueuses dont le point d'éclair est inférieur à 23 °C peuvent être affectées au groupe d'emballage III sous certaines conditions. Les liquides inflammables transportés ou présentés au transport à une température élevée sont affectés au groupe d'emballage III. Il est à noter que des produits... liquides classés différemment (toxique, corrosif...) peuvent être combustibles.

Transport aérien. Classes de danger

Instructions techniques de l'OACI pour la sécurité du transport aérien des marchandises dangereuses, éditions 1997-1998.

Classe 3 : matières liquides inflammables

Sont considérées comme matières liquides inflammables les liquides, mélanges de liquides ou liquides contenant des solides en solution ou suspension, dégageant des vapeurs inflammables à des températures ne dépassant pas 60,5 °C en creuset fermé, ou 65,6 °C en creuset ouvert (un liquide dont le point d'éclair est supérieur à 60,5 °C en creuset fermé n'est pas réglementé).

Sont également visés :

- les liquides présentés au transport à des températures égales ou supérieures à leur point d'éclair;
- ainsi que les matières liquides (présentées ou transportées à des températures élevées) dégageant des vapeurs inflammables à une température égale ou supérieure à la température maximale de transport.

Remarque : ne sont pas assujettis à la classe 3, les liquides de point d'éclair supérieur à 35 °C :

- n'entretenant pas la combustion;
- ou de point d'inflammation supérieur à 100 °C;
- ou, pour les solutions miscibles, dont le contenu aqueux est supérieur à 90 %.

Le groupe d'emballage est déterminé en fonction du point éclair et du point d'ébullition.

Les trois groupes d'emballage qui sont fonction du danger que les marchandises représentent correspondent à des niveaux d'épreuve différents auxquels doivent satisfaire les colis (chute, étanchéité, pression, gerbage) :

- groupe d'emballage I : point initial d'ébullition ≤ 35 °C;
- groupe d'emballage II : point d'éclair en creuset fermé < 23 °C et point initial d'ébullition > 35 °C;
- groupe d'emballage III : 23 °C \leq point d'éclair en creuset fermé $\leq 60,5$ °C et point initial d'ébullition > 35 °C.

Remarques : les matières visqueuses ayant un point d'éclair inférieur à 23 °C peuvent être affectées au groupe d'emballage III sous certaines conditions. Pour les catégories I, II et III, la classification tient compte des points initiaux d'ébullition. Il est à noter que des produits... liquides classés différemment (toxique, corrosif...) peuvent être combustibles.

Classement des hydrocarbures

Règles d'aménagement et d'exploitation des dépôts d'hydrocarbures

Arrêté du 9 novembre 1972 modifié, ministère de l'Industrie.

Les hydrocarbures liquéfiés ou liquides sont classés selon leur état physique en quatre catégories :

- catégorie A : hydrocarbures liquéfiés dont la pression de vapeur à 15 °C est supérieure à 10⁵ Pa (1 bar) :
 - sous-catégorie A1 : hydrocarbures maintenus liquéfiés à une température inférieure à 0 °C;
 - sous-catégorie A2 : hydrocarbures liquéfiés dans d'autres conditions;
- catégorie B : hydrocarbures liquides dont le point d'éclair est inférieur à 55 °C;

- catégorie C : hydrocarbures liquides dont le point d'éclair est supérieur ou égal à 55 °C et inférieur à 100 °C :
 - sous-catégorie C1 : hydrocarbures stockés à une température égale ou supérieure à leur point d'éclair;
 - sous-catégorie C2 : hydrocarbures stockés à une température inférieure à leur point d'éclair; les fiouls lourds, quel que soit leur point d'éclair, sont assimilés à des hydrocarbures de catégorie C2;
- catégorie D : hydrocarbures liquides dont le point d'éclair est supérieur ou égal à 100 °C :
 - sous-catégorie D1 : hydrocarbures stockés à une température égale ou supérieure à leur point d'éclair;
 - sous-catégorie D2 : hydrocarbures stockés à une température inférieure à leur point d'éclair.

9

L'information sur les solvants dans l'entreprise

par F. Pillière et M. Baril

Les solvants industriels, qu'ils se présentent sous forme de substances ou de préparations (mélanges de deux ou plusieurs substances comme les dégraissants, les peintures), sont très largement utilisés dans le monde et de nombreux salariés y sont exposés. Si la substitution représente la méthode de prévention privilégiée, elle ne doit pas faire oublier qu'une information pertinente et de qualité des salariés et des utilisateurs, à la fois sur les anciens et les nouveaux solvants (ou solvants de substitution), est l'étape clé dans la démarche de prévention des risques liés à l'exposition professionnelle.

Plusieurs sources d'information sur les dangers des produits chimiques (sous forme de préparations ou de substances) existent dans l'entreprise; non spécifiques aux solvants mais totalement applicables à ceux-ci, ces sources sont principalement l'étiquetage et la fiche de données de sécurité (FDS).

■ En Europe et en France

La création du marché intérieur au sein de la Communauté européenne est à l'origine de l'harmonisation des droits nationaux des États membres pour éliminer les entraves aux échanges. Le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives s'est concrétisé par l'adoption des directives européennes prises sur le fondement de l'article 100 (puis 100A, puis 95) du traité instituant la Communauté européenne.

La réglementation européenne dans le domaine des risques chimiques a mis en place un système de prévention fondé sur l'information des utilisateurs de produits dangereux. Les directives « étiquetage » en sont une illustration : la directive 88/379/CEE vise les préparations dangereuses, la directive 67/548/CEE les substances dangereuses et la directive 91/155/CEE la fiche de données de sécurité.

Ces directives ne prennent leur plein effet que par l'intermédiaire de la mesure nationale de transposition (en droit français par exemple). Il existe ainsi une harmonisation sur le plan communautaire en matière d'étiquetage et de FDS des produits chimiques à usage industriel ou à l'usage du grand public.

Dans la réglementation française, l'article R. 231-51 du Code du travail précise ce qu'on entend par substance et préparation dangereuse : de façon synthétique, il s'agit de substance présentant des risques pour l'homme ou pour l'environnement en raison de leurs propriétés physico-chimiques, toxicologiques et écotoxicologiques. On peut ainsi classer les solvants suivant différentes catégories de danger : explosibles (nitroglycol), extrêmement inflammables (éther éthylique), inflammables (styrène, acétone), toxiques (méthanol, tétrachlorométhane), nocives (xylènes, toluène), corrosives (cyclohexylamine), irritantes (dipentène ou d-limonène), sensibilisantes (dipentène), cancérigènes (benzène, dichlorométhane, trichloréthylène), mutagènes (trichloréthylène), toxiques pour la reproduction (2-éthoxyéthanol), dangereuses pour l'environnement (1,1,1-trichloréthane) [1].

Nous allons développer ici l'étiquetage, première information fournie à l'utilisateur, puis la fiche de données de sécurité, document complémentaire plus complet qui s'adresse aux utilisateurs industriels et aux professionnels de la prévention et, enfin, le système de déclaration des substances et des préparations chimiques.

● Étiquetage des produits chimiques

Il a pour but d'informer les personnes pouvant être en contact avec ces produits des dangers qu'ils représentent pour l'homme et son environnement et des précautions à prendre lors de leur utilisation [1-3].

Obligation d'étiquetage

Mentionnée dans le Code du travail français, cette obligation concerne tout récipient contenant un produit chimique dangereux et est destinée non seulement aux vendeurs et aux distributeurs de ces produits mais aussi aux responsables des entreprises qui les utilisent. L'étiquette, rédigée dans la langue du pays de commercialisation et apposée sur chacun des récipients, est un moyen d'information permettant de reconnaître les produits les plus dangereux. L'étiquetage sera reproduit lors de tout reconditionnement; cette pratique, qui permet le suivi de l'information, évite également le risque de confusion entre différents produits; on veillera par ailleurs à remplacer les étiquettes lorsqu'elles sont abîmées ou peu lisibles.

Cette étiquette doit comporter :

- le nom du fabricant ou du fournisseur et ses coordonnées;
- le nom du produit (nom chimique de la substance, nom commercial ou désignation de la préparation), le nom chimique de certains constituants dangereux d'une préparation doit être également mentionné dans des cas précis;
- un ou plusieurs symboles de danger, (cf. *schémas des symboles et indications de danger en couverture intérieure*). Les catégories de danger (15 au total) sont représentées par un symbole imprimé en noir sur fond orange accompagné de sa signification en toutes lettres; certains dangers sont représentés par le même symbole : ainsi les produits classés mutagènes, cancérigènes ou tératogènes sont considérés comme toxiques (T) ou nocifs (Xn); les produits sensibilisants sont considérés comme irritants (Xi); de même, la catégorie inflammable n'est pas représentée par un symbole de danger (alors que « facilement inflammable » l'est); de plus, il existe des priorités dans les symboles : l'obligation du symbole T rend facultatif les symboles C (corrosif), Xn et Xi; l'obligation du symbole C rend facultatif les symboles Xn ou Xi; l'obligation du symbole E (explosible) rend facultatif les symboles F (facilement inflammable) et O (comburant); pour chaque catégorie de danger qui figure sur l'étiquette correspondent des critères de classification, des phrases de risque ainsi que le symbole et l'indication du

- danger; l'ensemble de ces informations est regroupé dans le guide de classification et d'étiquetage [2];
- une ou plusieurs phrases de risque; elles couvrent les principaux dangers d'un produit; ce sont des « phrases-type R » répertoriées dans les textes réglementaires européens; il y a 68 phrases (à la date de la 28^e adaptation de la directive 67/548/CEE) : une vingtaine pour les propriétés physico-chimiques et le reste pour les propriétés toxicologiques, plus les phrases combinées pour plusieurs risques (annexe III de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié) [1]; pour les solvants, les phrases-type R les plus utilisées sont notamment : R 10 (inflammable); R 20/22 (nocif par inhalation et par ingestion); R 38 (irritant pour la peau); R 65 (peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion);
 - un ou plusieurs conseils de prudence renseignant les utilisateurs sur les précautions de manipulation ou de stockage et la conduite à tenir en cas d'accident; ce sont des « phrases-type S » répertoriées dans les textes réglementaires et au nombre de 64 (à la date de la 28^e adaptation de la directive 67/548/CEE) (annexe IV de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié) [1]; pour les solvants, les phrases-type S souvent utilisées sont par exemple : S 24/25 (éviter le contact avec la peau et les yeux); S 23 (ne pas respirer les gaz/vapeurs/fumées/aérosols); S 29 (ne pas jeter les résidus à l'égout); S 36/37 (porter un vêtement de protection et des gants appropriés); S 62 (en cas d'ingestion ne pas faire vomir : consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette).

Critères généraux de classification et d'étiquetage

Les critères généraux de classification et d'étiquetage des substances et des préparations dangereuses ne sont pas établis au hasard mais en fonction de données précises issues de l'expérimentation animale ou de données chez l'homme et mentionnées à l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié [2]. Y sont précisés par exemple les critères de classement d'une substance irritant pour les yeux : en cas d'application sur l'œil d'un animal provoquent des lésions oculaires importantes à partir des indices préétablis; ou provoquent des lésions oculaires importantes sur la base d'observations chez l'homme; ou la substance est un peroxyde organique.

L'étiquetage réglementaire des substances et des préparations dangereuses est un moyen simple d'alerter l'utilisateur d'un produit chimique sur les dangers dominants liés à sa mise en œuvre, par un ou plusieurs symboles de danger et un nombre réduit de phrases de risques et de conseils de prudence (figure 9.1).

● Fiche de données de sécurité

La fiche de données de sécurité (FDS) [4] est un document essentiel, source d'informations dans l'entreprise et complémentaire de l'étiquetage, reflète les connaissances du fournisseur sur le produit. À la fois plus souple et plus complète que l'étiquette réglementaire, elle fournit des informations de base relatives aux produits chimiques dangereux nécessaires pour assurer la protection des travailleurs et de l'environnement; elle s'inscrit dans une démarche préventive d'évaluation des risques chimiques qui comporte l'identification des dangers, l'évaluation des expositions au poste de travail et la caractérisation des risques.

Cette fiche fournit, pour un produit chimique donné (solvant ou non), un nombre important d'informations complémentaires concernant les dangers pour la santé et l'environnement liés à l'utilisation du produit, et des indications sur les moyens de protection et les mesures à prendre en cas d'urgence.

Elle ne doit pas être confondue avec la fiche toxicologique qui ne concerne que des substances pures (240 environ pour l'INRS) et n'est pas un document réglementaire. L'objectif principal des fiches toxicologiques est de faire une synthèse



	
Xn - Nocif	N - Dangereux pour l'environnement
ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE	
R 10	- Inflammable.
R 20 /21/22	- Nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
R 65	- Nocif : peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.
R 36/38	- Irritant pour les yeux et la peau.
R 43	- Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
R 51/53	- Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
S 36/37	- Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
S 46	- En cas d'ingestion, consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
S 61	- Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.
S 62	- En cas d'ingestion, ne pas faire vomir : consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
232-350-7	- Etiquetage CE

Figure 9.1 - Étiquette de l'essence de térébenthine.

des informations disponibles à partir des données publiées dans des ouvrages scientifiques, revues ou bases de données, concernant les dangers liés à une substance ou un groupe de substances. Elle constitue aussi un rappel des textes réglementaires relatifs à la sécurité au travail et des recommandations en matière de prévention technique et médicale. Le contenu de la fiche toxicologique est de la responsabilité de ses auteurs (chimistes, toxicologues et médecins de l'INRS). La fiche de données de sécurité, elle, qui concerne des milliers de produits chimiques dangereux, répond à des obligations réglementaires (voir *infra*), donne des informations toxicologiques succinctes mais suffisantes pour alerter l'utilisateur sur les dangers dominants liés à la mise en œuvre du produit chimique concerné et son contenu est sous la responsabilité du fabricant, du vendeur ou de l'importateur de ce produit.

Historique et réglementation

Depuis le 1^{er} avril 1988, la fourniture des fiches de données de sécurité à tout responsable d'entreprise a été rendue obligatoire par le ministère du Travail français pour la mise sur le marché de produits chimiques dangereux à usage professionnel.

Au niveau européen, la directive 91/155/CEE du 5 mars 1991, modifiée par la directive 93/112/CEE du 10 décembre 1993, précise la structure et les informations qui doivent figurer sur les fiches de données de sécurité; elle prévoit notamment seize rubriques obligatoires.

En France, le décret n° 92-1261 du 3 décembre 1992 modifié par le décret n° 94-181 du 1^{er} mars 1994 et remaniant la section V du Code du travail concerne, pour une partie, l'information sur les risques présentés par les produits chimiques et notamment l'intitulé des seize rubriques de la fiche de données de sécurité. L'article R 231-53 du Code du travail précise ainsi que l'établissement d'une fiche de données de sécurité est une obligation pour le fabricant, l'importateur ou le vendeur d'une substance ou d'une préparation dangereuse sauf cas précis.

Enfin, l'arrêté du 5 janvier 1993 fixe les modalités d'élaboration et de transmission des fiches de données de sécurité et présente en annexe un guide pour leur réalisation. C'est à ce texte réglementaire que les fabricants ou les distributeurs de produits doivent se reporter pour leur rédaction.

Contenu

Dans une fiche de données de sécurité, qui n'est pas un document confidentiel, certaines informations doivent être fournies, d'autres peuvent ne pas l'être s'il n'existe pas de données pertinentes sur le sujet. Il n'existe pas de formulaire-type à remplir, mais une norme française homologuée NF ISO 11014-1 en précise le contenu et le plan-type.

En cela, la fiche de données de sécurité est un document réglementaire qui laisse au fabricant d'une substance ou d'une préparation dangereuse à la fois plus d'autonomie et de responsabilité que l'étiquette réglementaire, ceci dans le but d'apporter à l'utilisateur une information complémentaire la plus pertinente et la plus adaptée possible.

La rédaction de la fiche peut être faite en interne par un responsable compétent, ou encore en utilisant un logiciel d'aide à la rédaction ou un système expert (la pertinence de la fiche de données de sécurité proposée par le système informatique devra de toute façon être contrôlée par un responsable compétent), voire en sous-traitant ce travail auprès d'un conseil spécialisé.

Dans tous les cas, l'émission et le contenu de la fiche de données de sécurité restent sous la responsabilité du fabricant, du vendeur ou de l'importateur du produit chimique concerné.

La fiche, rédigée dans la langue du pays de commercialisation, doit être transmise gratuitement, sous forme papier ou sur tout autre support informatique et télématique, au responsable d'entreprise qui doit lui-même la communiquer au médecin du travail; elle doit être datée et, lorsqu'elle a fait l'objet d'une révision, une actualisation de la fiche sera fournie gratuitement à tout utilisateur ayant reçu le produit dans les douze derniers mois.

Les rubriques de la fiche de données de sécurité sont au nombre de seize.

1. Identification du produit chimique et de la personne physique ou morale responsable de sa mise sur le marché. Cette première rubrique doit permettre à l'utilisateur (et au médecin du travail) d'associer la fiche de données de sécurité à un produit et à un fournisseur donné, de disposer de numéros d'appel en cas de problème.

Elle doit donc comprendre la dénomination du produit, la date d'émission de la fiche, le code produit du fournisseur, l'identification du responsable de la mise sur le marché (nom, adresse, et numéro de téléphone), ainsi qu'un numéro d'appel d'urgence (soit de l'organisme agréé, l'INRS, dit numéro ORFILA, qui donne accès à la liste des centres anti-poisons, soit du fabricant). Les informations fournies doivent être en accord avec celles présentes sur l'étiquette réglementaire.

2. Informations sur les composants. Ces informations devront permettre au destinataire (et donc au médecin du travail) de reconnaître aisément les composants à l'origine des dangers présentés par la substance ou la préparation.

Pour les substances (bien définie comme le toluène ou mélange complexe comme les distillats aromatiques) seront indiqués le nom chimique, les synonymes, le numéro CAS (*Chemical Abstract Service*), et les autres composants (additifs, stabilisants, impuretés...) contribuant au danger.

Pour les préparations (peintures, colles à base de solvants, dégraissants à base de mélange de solvants), la composition complète (qualitative et quantitative) qui est souvent confidentielle ne sera pas nécessairement indiquée. Doivent cependant figurer les impuretés ou les composants dangereux (nom chimique ou générique, numéro CAS, concentration ou gamme de concentration ainsi que symboles et phrases de risque associés à la substance pure), les substances affectées de valeurs limites d'exposition; celles pouvant être à l'origine d'une maladie professionnelle devraient également être indiquées.

Ainsi, les substances dangereuses dans une préparation ne doivent pas être considérées comme confidentielles quand leur concentration est $\geq 0,1\%$ pour les composants T + (très toxique) ou T (toxique) ou $\geq 1\%$ pour les composants Xn (nocif), C (corrosif) ou Xi (irritant).

Bien que cela ne soit pas obligatoire, certains fabricants informent sur les composants classés comme sensibilisants mais n'atteignant pas le seuil réglementaire de classification (le plus souvent 1% pour les substances autres que gazeuses) dans la préparation.

3. Identification des dangers. Les éléments contenus sous cette rubrique doivent informer l'utilisateur et le médecin du travail des principaux dangers du produit lui-même : effets néfastes pour la santé de l'homme et pour l'environnement, dangers physiques et chimiques ainsi que les symptômes liés à l'utilisation ou à un mauvais usage.

En fonction des dangers pour l'homme ou l'environnement et, pour l'homme, en fonction de la voie d'exposition, des sous-rubriques peuvent être retrouvées : dangers pour l'homme par inhalation (p. ex. nocif par inhalation), par contact avec la peau (p. ex. irritant pour la peau), dangers pour l'homme par projection dans les yeux (p. ex. irritant pour les yeux), dangers pour l'homme par ingestion (p. ex. peut provoquer une atteinte rénale), dangers pour l'environnement (p. ex. risque de bioaccumulation), dangers liés aux propriétés physico-chimiques (p. ex. peut libérer des vapeurs susceptibles de former dans l'atmosphère des mélanges inflammables).

Ces informations ne doivent pas être en contradiction avec celles figurant sur l'étiquette, ni les répéter inutilement, mais les compléter.

4. Description des premiers secours à porter en cas d'urgence. Cette rubrique doit permettre de prendre rapidement connaissance des mesures de premiers secours et des actions à éviter. Les informations doivent être brèves et faciles à comprendre par la victime, les personnes présentes et les secouristes. Il importe également de préciser si l'intervention d'un médecin est indispensable ou seulement souhaitable.

Exemple : en cas d'inhalation (p. ex. retirer la victime de la zone contaminée), en cas de contact avec la peau (p. ex. laver à l'eau immédiatement au moins 20 minutes), en cas d'ingestion (p. ex. ne pas faire vomir).

Le médecin du travail y trouvera décrit les symptômes les plus importants ainsi que, le cas échéant, des conseils de protection des sauveteurs et des instructions pour lui-même (p. ex. en cas d'incident, traitement symptomatique).

5. Mesures de lutte contre l'incendie. Prévention des explosions et des incendies. Ces informations vont permettre à l'utilisateur de mettre en place les mesures de prévention des explosions et des incendies, et aux services de secours de prendre rapidement des mesures appropriées (p. ex. combattre comme un feu

d'hydrocarbure, éviter le rejet des eaux d'extinction dans l'environnement). Y sont également précisés les moyens d'extinction appropriés (p. ex. poudre chimique sèche, anhydride carbonique), déconseillés (p. ex. eau en jet) ou à ne surtout pas utiliser.

Les produits de combustion dangereux sont indiqués (p. ex. dégagement de CO, CO₂) ainsi que les équipements de protection adaptés pour assurer la sécurité des équipes d'intervention (p. ex. port d'un appareil respiratoire isolant).

Si le produit possède des caractéristiques particulières dans ce domaine (p. ex. peut former des mélanges explosifs avec l'air, produit susceptible d'accumuler des charges électrostatiques), le médecin du travail les retrouvera à ce niveau, ainsi que les données physico-chimiques caractérisant l'inflammabilité et l'explosivité du produit, notamment point d'éclair, température d'auto-ignition, limite inférieure d'inflammabilité (LII), limite supérieure d'explosivité (LSE).

6. Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle. Y sont indiquées les mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle du produit (p. ex. éloigner de toute source d'ignition, éviter les étincelles), les équipements de protection adaptés pour assurer la sécurité des équipes d'intervention (p. ex. port d'un appareil respiratoire isolant), les mesures pour la protection de l'environnement (p. ex. ne pas rejeter à l'égout), les méthodes de nettoyage, de récupération (p. ex. récupérer dans un récipient fermé, étiqueté) ou d'élimination du produit dispersé (p. ex. traitement spécifique suivant...), les opérations à éviter (p. ex. ne pas rejeter les déchets à l'égout).

7. Précautions de stockage, d'emploi et de manipulation. Cette rubrique décrit les mesures techniques générales de prévention des explosions, des incendies et de l'exposition des travailleurs lors de la manipulation du produit : ventilation locale et générale (p. ex. utiliser dans un local bien ventilé), exigences ou règles spécifiques au produit (p. ex. ne jamais verser d'eau dans ce produit).

Les mesures techniques nécessaires pour garantir la sécurité du stockage (p. ex. sols imperméables) et les conditions à éviter sont également indiquées (p. ex. stocker loin d'une source de chaleur, prévoir cuvette de rétention) ainsi que les matériaux d'emballage compatibles ou incompatibles avec le produit.

8. Procédures de contrôle de l'exposition des travailleurs et caractéristiques des équipements de protection individuelle. On y retrouve les précautions à prendre pour minimiser l'exposition des travailleurs, ainsi que les paramètres de contrôle (valeurs limites d'exposition professionnelle) et les paramètres de surveillance (indicateurs biologiques d'exposition) pour la (les) substance(s) entrant dans la préparation. Les mesures d'ordre technique comprenant les moyens de protection collective comme les procédures de surveillance, le confinement (p. ex. utiliser seulement dans les zones bien ventilées) doivent être prises avant d'avoir recours aux équipements de protection individuelle (EPI).

Le type et la nature des équipements de protection individuelle à utiliser s'ils sont nécessaires (masque, gants, lunettes ou protection du corps) sont précisés ici (p. ex. demi-masque respiratoire à cartouche pour vapeurs organiques); pour les EPI, il est essentiel de préciser le matériau du gant et la nature du filtre pour les masques et non des informations imprécises comme on le voit trop souvent. Pourront également être notées ici la mention des mesures particulières d'hygiène (p. ex. nettoyage des mains après toute manipulation, éliminer les gants souillés) ainsi que les mesures de décontamination spécifiques. La présence d'une douche de sécurité et/ou d'un lave-œil à proximité du poste de travail où est manipulé le produit est signalée dans cette rubrique.

9. Propriétés physico-chimiques. Ce point contient des informations sur les propriétés physico-chimiques du produit, les essais étant réalisés sur la préparation; toutes les rubriques ne seront pas obligatoirement remplies si elles ne sont pas pertinentes.

Seront précisés notamment : l'aspect (état physique : liquide, gaz), la couleur, l'odeur (si perceptible), la pression de vapeur (ou tension de vapeur saturante, témoin de la volatilité du produit, en kPa en précisant la température), le point d'éclair (témoin du risque incendie), le coefficient de partage n-octanol/eau ou log P témoin de l'affinité pour les graisses du produit (facteur favorisant le passage éventuel transcutané voire le stockage dans les graisses), le point ou l'intervalle de fusion (en °C), le point ou l'intervalle d'ébullition (en °C), la température de décomposition thermique, d'auto-ignition (en °C), la masse volumique (en g/cm³), la viscosité (en mPa.s), la tension superficielle et la limite inférieure d'inflammabilité (LII).

10. Stabilité du produit et réactivité. Y sont mentionnées des informations sur la stabilité du produit, ses réactions dangereuses (p. ex. réagit avec les agents oxydants forts) et ses éventuels produits de décomposition dangereux (p. ex. au contact d'un acide dégage un gaz toxique) de même que les conditions d'utilisation dangereuses, qu'elles soient connues ou prévisibles, ainsi que, le cas échéant, le risque de polymérisation exothermique, la nécessité de la présence d'un stabilisant, l'instabilité de sous-produits de décomposition. Ces données, ainsi que celles du point 7, permettront d'avoir un œil critique et de donner des conseils quant aux conditions de stockage du produit.

11. Informations toxicologiques. Cette rubrique fournit à l'utilisateur des informations sur les effets dangereux du produit pour la santé, en complément de ceux déjà fournis à la rubrique 3. Elle comporte une description précise, concise, complète et compréhensible des différents effets (qu'ils soient issus de l'expérimentation animale ou de l'expérience) observables en cas de contact avec le produit.

Ceci concerne les effets aigus ou chroniques, locaux ou systémiques.

Quelques exemples d'effets susceptibles d'être décrits pour les solvants sont cités ci-dessous :

- effets aigus : DL50¹ orale : rat > 2 000 mg/kg, convulsions, douleurs abdominales, diarrhées, vomissements, DL50 cutanée, CL50² inhalatoire; chez l'homme des expositions importantes peuvent provoquer somnolence et vertiges, l'aspiration accidentelle lors de l'ingestion ou de vomissements peut provoquer des broncho-pneumonies;
- irritation cutanée et oculaire : peut provoquer une irritation de la peau;
- sensibilisation cutanée ou respiratoire : quelques cas de sensibilisation respiratoire ont été rapportés après des contacts répétés;
- effets subaigus ou effets chroniques : atteinte hépatique possible en cas d'exposition répétée par inhalation, produit hématotoxique, des contacts prolongés ou répétés peuvent provoquer des dermatoses;
- effets mutagènes : test d'Ames positif avec activation métabolique;
- effets cancérigènes : des études par voie orale chez le rat ont montré l'induction de tumeurs rénales;
- toxicité sur la reproduction : risques possibles pour les bébés nourris au lait maternel, l'exposition à doses élevées peut induire une dépression de la spermatogenèse.

Les informations fournies dans cette rubrique doivent autant que possible refléter les dangers de la préparation et pas seulement les dangers de ses composants pris individuellement.

1. DL50 = Dose Létale 50 % = valeur statistique d'une dose de produit qui, au bout d'un temps donné (selon le protocole), entraîne la mort de 50 % d'une population homogène d'animaux de laboratoires; la pénétration du toxique dans l'organisme peut avoir lieu par n'importe quelle voie sauf par voie pulmonaire.

2. CL50 = concentration létale 50 % = valeur statistique d'une concentration dans l'air du produit qui, au bout d'un temps donné (4 ou 8 heures selon les protocoles), entraîne la mort de 50 % d'une population homogène d'animaux de laboratoire.

12. Informations écotoxicologiques. Cette rubrique donne à l'utilisateur une appréciation des effets, du comportement et du devenir probables de la substance ou de la préparation dans l'environnement. Seront décrites les principales caractéristiques susceptibles d'avoir un effet dans ce domaine : la mobilité (p. ex. extrêmement volatil et s'évaporerait rapidement dans l'air), la persistance/dégradabilité (p. ex. facilement biodégradable), le potentiel de bio-accumulation, la toxicité aquatique et d'autres données (comportement dans les installations de traitement d'eaux résiduelles).

13. Informations sur les possibilités d'élimination des déchets. Si l'élimination du produit (excédent ou déchets résultants de l'utilisation) présente un danger, on trouvera une description de ces résidus, des informations permettant de les manipuler sans danger, ainsi que les méthodes recommandées pour éliminer sans danger le produit ou ses résidus (p. ex. incinération, récupération par un récupérateur agréé).

Seront également indiquées les méthodes appropriées pour éliminer les emballages contaminés (p. ex. vider complètement le récipient et envoyer à un récupérateur de fûts...) ainsi que toute disposition communautaire, nationale ou régionale, ayant trait à l'élimination de ces déchets.

14. Informations relatives au transport. Sont précisées ici les précautions spécifiques relatives au transport ainsi que les codifications et les classements repris dans les réglementations nationales et internationales (ONU) relatives au transport et à l'emballage des matières dangereuses.

15. Informations réglementaires. Les informations relatives au contrôle des produits chimiques, et notamment celles figurant sur l'étiquette, symboles, libellés des phrases de risques (phrases « R ») et des conseils de prudence (phrase « S ») doivent apparaître dans cette section.

Les limitations ou les interdictions d'emploi ainsi que les limitations de mise sur le marché en vigueur seront signalées à ce niveau.

Dans cette rubrique, pour les produits chimiques mis sur le marché en France, la réglementation indique que « devraient être reprises les indications relatives aux principales réglementations nationales », notamment le ou les tableaux de maladies professionnelles (tableau n° 84 : « affections engendrées par les solvants organiques liquides à usage professionnel »), mais aussi pour les solvants les tableaux n° 4, 4bis, 74, 59, 12, 9, 22, 11, 42, la surveillance médicale spéciale, les travaux interdits à certaines catégories de personnes, l'élimination des déchets.

16. Autres informations. Pourra être indiquée sous cette rubrique toute information complémentaire importante du point de vue de la santé et de la sécurité des travailleurs ainsi que les éventuelles actions de formation nécessaires pour employer le produit dans de bonnes conditions.

Les utilisations recommandées et les restrictions d'emploi du produit seront également précisées (p. ex. produit ne devant pas entrer en contact avec les aliments).

Conclusion

La fiche de données de sécurité, document de synthèse à usage essentiellement pratique, est l'un des éléments clés du système de prévention basé sur l'information des utilisateurs de produits chimiques dangereux. Cette fiche a pour finalité, en complément de l'étiquetage, de doter le chef d'entreprise d'un outil lui permettant d'apprécier, sur la base de données validées par son fournisseur, les dangers des produits qu'il se procure et d'identifier et d'évaluer les risques auxquels les salariés qui utilisent ces produits chimiques sont exposés; c'est ainsi qu'il pourra mettre en place les mesures de prévention adaptées, notamment l'information et la formation des travailleurs concernés et la rédaction de la notice au poste de travail qui reprend les principaux risques cités dans la fiche en l'adaptant au poste de travail (sa rédaction est de la responsabilité de l'employeur).

D'une utilité que l'on ne saurait remettre en cause, la fiche de données de sécurité reste parfois imprécise dans la description des effets toxicologiques, voire inflationniste lorsqu'il s'agit des procédures de contrôle de l'exposition des travailleurs et des caractéristiques des équipements de protection individuelle rendant difficile leur mise en place sur le terrain; c'est pourquoi il faut savoir garder un esprit critique lors de sa lecture; en cas de problèmes (étiquetage proposé ou conduite à tenir en cas d'urgence), la première démarche à adopter est de contacter le fournisseur, seul responsable de la validité des informations contenues dans cette fiche.

Aujourd'hui, la plupart des fabricants et des distributeurs de produits chimiques ont intégré la rédaction et la diffusion d'une fiche bien documentée dans leur processus qualité, ce document devenant un élément d'information du client indisociable des spécifications et de la notice technique (ou fiche technique) accompagnant tout produit. Cette notice technique, transmise par le fournisseur, précise les conditions de mise en œuvre du produit et les usages normaux de ce dernier (modalités de dilution par exemple), informe sur les gestes à éviter et peut dans certains cas apporter des informations sur les grandes familles chimiques qui réagissent dans la préparation; son objectif est d'informer sur la bonne utilisation du produit.

■ Déclaration des substances et des préparations chimiques

Les informations sur les compositions des substances et des préparations chimiques susceptibles d'être obtenues auprès de certains organismes peuvent également être d'une grande utilité.

L'article 12 de la directive 88/379/CEE concerne les informations à fournir aux organismes désignés par les États membres par les responsables de la mise sur le marché de préparations dangereuses, ceci à des fins médicales préventives et curatives. L'application de cet article s'est traduite, dans les pays européens, par la mise en place de registres nationaux centralisés contenant, entre autre, les compositions de préparations chimiques. Il n'y a cependant pas d'harmonisation au niveau communautaire.

Ce registre existe en France depuis 1979 et cette mission a été récemment confiée à l'INRS, désigné comme organisme agréé. La collecte des compositions des préparations (et notamment des solvants) se fait de la façon suivante : déclaration obligatoire auprès de l'INRS des préparations toxiques, très toxiques ou corrosives mises sur le marché après le 1^{er} janvier 1993; pour toutes les autres préparations, les informations sont fournies à la demande de l'INRS. L'INRS est donc chargé de collecter et de conserver les informations sur les produits mis sur le marché en France et destinés à l'industrie ou au grand public, de participer à la prévention des risques qu'ils peuvent présenter, de répondre à toute demande d'ordre médical, notamment en cas d'intoxication, et de garantir le respect de la confidentialité des informations recueillies.

Un formulaire de déclaration a été établi; il comporte, en plus de la FDS si elle est rédigée, l'identification du produit (désignation commerciale, responsable de la mise sur le marché), le nom du fabricant, de l'importateur ou du vendeur (et sa raison commerciale), le conditionnement commercial, l'année de la mise sur le marché, le type d'utilisation raisonnablement prévisible, les propriétés physico-chimiques : pH, point d'éclair, état physique (à remplir en l'absence de FDS), l'étiquetage, les informations sur la composition avec le nom chimique précis (et si possible le numéro CAS) ainsi que les teneurs exactes de toutes les substances de la préparation (pour les substances non dangereuses contenues dans la préparation, il est possible de donner la teneur à cinq points de pourcentage près); pour chaque constituant, s'il y a lieu, sont précisés la catégorie de danger, les valeurs limites

d'exposition, les tableaux de maladies professionnelles, la surveillance médicale spéciale et le numéro de la fiche toxicologique concernée.

Ces informations sont utilisées pour la prévention du risque chimique ou pour répondre aux demandes d'ordre médical destinées au traitement des affections induites; ces réponses tiennent compte, bien sûr, de la qualité du demandeur.

Seules certaines personnes ont accès à toutes ces informations (notamment à la composition complète) et ceci pour des raisons de confidentialité : il s'agit des inspecteurs et des médecins inspecteurs du travail, des ingénieurs conseils responsables des CRAM, des médecins des centres anti-poisons. En revanche, pour les autres personnes concernées par la protection des travailleurs, notamment les médecins du travail, l'INRS n'est habilitée à fournir que les renseignements relatifs aux dangers que présente la substance ou la préparation, aux précautions à prendre et à la nature et la teneur de toute substance dangereuse contenue dans la préparation, à l'exclusion des informations relevant du secret industriel et commercial; de plus, la famille chimique d'une substance inscrite dans un tableau de maladies professionnelles (voire dans certains cas son nom) pourra être transmise.

Outre ce contexte européen, il est nécessaire de connaître les autres pratiques au niveau international en matière d'information sur les solvants dans l'entreprise.

■ En Amérique du Nord

Contrairement à l'Europe, il n'existe aucun système d'étiquetage et de fiches de données de sécurité ou fiches signalétiques commun aux trois pays qui composent l'Amérique du Nord.

● États-Unis

La *Material Safety Data Sheet* (MSDS) plus connue en Europe sous le terme de fiche de données de sécurité et de fiche signalétique au Canada a été mise en avant pour la première fois en 1972 par le *National Institute of Occupational Safety and Health* américain (NIOSH).

Depuis 1983, sous la pression de l'opinion publique et de l'industrie chimique, les MSDS font partie intégrante du *Right to Know Act* (droit de savoir) sous la juridiction de l'*Occupational Safety and Health Agency* (OSHA) qui est une agence du ministère du Travail américain.

Cette législation qualifiée de norme d'objectif oblige les fabricants de substances ou de mélanges dangereux à s'assurer que les produits sont étiquetés et à fournir à leurs clients une MSDS. Les entreprises doivent ensuite permettre à leur personnel d'accéder à ces informations.

Étiquette

Elle doit comporter les éléments suivants :

- l'identité du produit chimique dangereux;
- les avertissements de danger;
- le nom et l'adresse du fabricant ou de l'importateur ou de toute autre partie responsable du produit.

MSDS

La législation américaine ne définit que l'objectif à atteindre, contrairement au modèle européen ou canadien, les producteurs rédigent donc des MSDS où l'utilisateur est susceptible de retrouver de façon condensée l'ensemble des informations

scientifiques connues ou suspectées sur la substance ou sur un ou des ingrédients du mélange.

De même, aucun format n'est prescrit pour les MSDS, tout au plus certains formats type d'OSHA (*Occupational Safety Health Agency*) sont suggérés tels les *OSHA form 21, 27*.

Pour des raisons de secret industriel, la loi permet notamment aux producteurs d'utiliser des noms génériques pour décrire les ingrédients dangereux qui composent certains mélanges.

En vertu de certains dispositifs de lois régissant notamment l'environnement, l'industrie doit par ailleurs fournir une copie de leurs MSDS aux centres anti-poisons et aux brigades d'urgence incendie de leur municipalité.

Actuellement, les fiches font souvent une vingtaine de pages ou plus, réunissant les informations sur la substance ou le mélange.

● Canada

L'approche canadienne est un compromis entre l'approche européenne et américaine et le système des Nations unies mis en place pour gérer le transport des marchandises dangereuses.

Issue d'un consensus entre le monde syndical et les producteurs de substances et de mélanges chimiques à la fin des années 80, elle intègre la FDS, l'étiquette et la protection des données confidentielles.

Le système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail, plus connu sous le sigle SIMDUT ou *WHIMS* en anglais, est un ensemble de lois et de règlements fédéraux (niveau canadien) et provinciaux.

Cette dualité s'explique par le fait que si le gouvernement canadien est la seule entité légale apte à contrôler au niveau du territoire la production et/ou l'importation de substances ou de mélanges contrôlés, seules les provinces sont habilitées à agir, sauf exception, dans le milieu du travail.

Législation

Réglementation fédérale

Deux lois canadiennes et la réglementation afférente régissent le SIMDUT.

La loi sur les produits dangereux définit ce qu'est une substance ou un mélange contrôlé, précise les pictogrammes à faire apparaître sur une étiquette, son contenu et la fiche signalétique.

La loi sur le contrôle des renseignements relatifs aux matières dangereuses encadre la divulgation de données confidentielles. Le fournisseur ou l'employeur qui estime que certaines données sont confidentielles doit transmettre une demande au conseil de contrôle des renseignements relatifs aux matières dangereuses pour obtenir l'autorisation de ne pas divulguer certaines informations.

Dans le cadre du respect de la confidentialité, la demande d'un fournisseur est restreinte à la non divulgation de la dénomination chimique ou de la concentration d'un ingrédient d'un produit contrôlé ou du titre d'une étude toxicologique qui identifie un ingrédient d'un produit contrôlé; la demande d'un employeur peut concerner la dénomination chimique ou la concentration d'un produit contrôlé, le titre d'une étude toxicologique qui identifie un ingrédient d'un produit contrôlé, l'appellation chimique courante, commerciale ou générique, ou encore la marque d'un produit contrôlé, ou tous renseignements qui pourraient servir à identifier le fournisseur d'un produit contrôlé.

Le fournisseur comme l'employeur doivent justifier leurs demandes selon des critères stricts prévus par la loi.

Cette décision des instances gouvernementales peut être portée en appel par quiconque s'estime lésé compte tenu de la non divulgation de certaines données.

Selon la législation canadienne, il revient au fournisseur ou à l'importateur de déterminer, en utilisant les critères ci-dessous, si le produit qu'il se propose de mettre sur le marché est un produit contrôlé; c'est-à-dire s'il appartient à l'une des catégories suivantes :

- catégorie A : gaz comprimés;
- catégorie B : matières inflammables et combustibles :
 - division 1 : gaz inflammables;
 - division 2 : liquides inflammables;
 - division 3 : liquides combustibles;
 - division 4 : solides inflammables;
 - division 5 : aérosols inflammables;
 - division 6 : matières réactives inflammables;
- catégorie C : matières comburantes;
- catégorie D : matières toxiques et infectieuses :
 - division 1 : matières ayant des effets immédiats et graves : subdivision A, matières très toxiques; subdivision B, matières toxiques;
 - division 2 : matières ayant d'autres effets toxiques : subdivision A, matières très toxiques; subdivision B, matières toxiques;
 - division 3 : matières infectieuses;
- catégorie E : matières corrosives;
- catégorie F : matières dangereusement réactives.

Le lecteur peut se référer au règlement sur les produits contrôlés publié à la Gazette du Canada, partie II, volume 122 n° 2 SOR/DORS 88-66, pages 551-589, pour obtenir les critères scientifiques propres à chaque catégorie. Les pictogrammes propres à chaque catégorie sont représentés en couverture intérieure.

Distribuer un produit contrôlé implique que le fournisseur ou l'importateur s'est assuré que celui-ci est étiqueté conformément à la législation et qu'une fiche signalétique dans la langue appropriée est transmise au client.

Étiquetage des produits

L'étiquette apposée sur un produit contrôlé ou sur son contenant donne, à l'intérieur d'une zone hachurée, les renseignements suivants :

- l'identification du produit;
- sous certaines réserves, l'identité du fournisseur;
- l'indication qu'une fiche signalétique est disponible;
- les signaux de dangers qui correspondent aux catégories ou aux divisions dans lesquelles le produit contrôlé est inclus ou classé;
- si le contenant a une capacité supérieure à 100 millilitres, les renseignements suivants :
 - les mentions de risques qui conviennent au produit contrôlé ou aux catégories, divisions ou subdivisions dans lesquelles le produit contrôlé est inclus ou classé;
 - les précautions à prendre lors de la manutention, de l'utilisation du produit contrôlé ou de l'exposition à celui-ci;
 - les premiers soins à administrer, s'il y a lieu, en cas d'exposition au produit contrôlé.

Le fournisseur est libre, pour l'étiquette, d'utiliser les couleurs et le type de caractères de son choix à condition que le tout soit lisible. Aucune autre information que celles prescrites ne doit apparaître à l'intérieure de la bordure hachurée (figure 9.2).

Étiquette du fournisseur - SIMDUT

Contenu de l'étiquette du fournisseur

1. Le nom du produit.
2. Le nom du fournisseur (l'adresse complète n'est pas requise).
3. Un énoncé indiquant qu'une fiche signalétique est disponible.
4. Les signaux de danger qui correspondent aux catégories dans lesquelles le produit contrôlé est classé.
5. Les mentions de risque identifiant les dangers pouvant découler d'une exposition au produit.
6. Les précautions à prendre lors de la manipulation, de l'utilisation ou de l'exposition au produit contrôlé.
7. Les premiers soins à administrer.

Nota. - Pour les contenants de moins de 100 ml, seuls les 4 premiers points sont exigés sur l'étiquette.

Présentation des étiquettes du fournisseur

Le nom du produit divulgué sur l'étiquette doit être identique à celui divulgué sur la fiche signalétique.

Tous les renseignements divulgués doivent se retrouver à l'intérieur d'une bordure hachurée d'une couleur contrastante.

Les renseignements sont bilingues (français et anglais).

L'étiquette doit être durable et résistante. Les termes et la disposition des renseignements sont libres.

Les renseignements divulgués sur l'étiquette ne doivent pas être en contradiction avec ceux de la fiche signalétique.

Signaux de danger

Les signaux de danger doivent être une reproduction exacte de ceux présentés dans le *Règlement sur les produits contrôlés*.

La couleur des signaux de danger ne doit pas susciter la confusion avec les indications de danger exigées par le *Règlement sur le transport des marchandises dangereuses*.

CSST

1. Nom du produit

2. Nom du fournisseur

3. Référence à la fiche signalétique

4. Signaux de danger

5. Mentions de risque

6. Mesures de prévention

7. Mesures de premiers soins

OC 160112 (06/04)

Figure 9.2 - Étiquette du fournisseur. SIMDUT.

Fiche signalétique

La fiche signalétique, intimement liée à l'étiquette, doit fournir au minimum les neuf informations suivantes :

- ingrédients dangereux (s'il y a lieu) : nom de la substance, CAS (*Chemical abstract service*), DL et CL 50 en précisant l'espèce et la voie d'administration;
- renseignements sur la préparation : nom et numéro de téléphone du groupe, du service ou de la partie responsable de la préparation de la fiche; date de sa préparation;
- renseignements sur le produit : nom du fabricant et ses coordonnées, nom du fournisseur et ses coordonnées s'il y a lieu, identité du produit (doit correspondre à l'identité qui apparaît sur l'étiquette), usage du produit;
- caractéristiques physiques;
- risques d'incendie et d'explosion;
- réactivité;
- propriétés toxicologiques;
- mesures préventives;
- premiers soins.

Les FDS avec les seize rubriques utilisées en Europe ou élaborées selon la convention internationale 170 du Bureau international du travail sont réputées respecter l'esprit de la loi et sont acceptées sans problème à condition qu'elles soient

conformes à la législation en ce qui concerne la divulgation d'ingrédients contrôlés dans le cas des mélanges.

Réglementation provinciale

Dans le contexte du SIMDUT, pour assurer une uniformité, les dix provinces canadiennes ont adopté chacune une réglementation commune dont les principaux éléments sont les suivants :

- tous les produits contrôlés ou leurs contenants présents dans un établissement doivent être étiquetés conformément à la législation;
- l'employeur doit tenir à jour les fiches signalétiques des produits contrôlés présents dans son établissement;
- le personnel qui travaille avec ou à proximité de produits contrôlés est formé et informé de leurs dangers.

Dans le cas où un produit contrôlé n'est pas étiqueté conformément à la législation ou qu'une fiche signalétique est absente ou périmée, il est de la responsabilité de l'employeur de se procurer ou d'élaborer l'étiquette ou la fiche signalétique appropriée selon la réglementation fédérale.

Le programme de formation ou d'information que peut réaliser l'employeur s'adresse au personnel de son établissement qui travaille avec un produit contrôlé ou qui est susceptible d'être en contact avec lui.

Le programme de formation doit comporter au minimum les éléments suivants :

- tous les renseignements sur les dangers de chacun des produits contrôlés présents sur le lieu de travail;
- un exposé sur la nature et la signification des informations qui doivent être divulguées sur l'étiquette ou l'affiche d'un produit contrôlé et dans sa fiche signalétique;
- des directives prenant en compte la sécurité concernant l'utilisation, la manutention, l'entreposage et l'élimination des produits contrôlés, y compris ceux contenus dans un tuyau, un système de tuyauterie comportant des soupapes, une cuve à transformation, une cuve à réaction, un wagon-citerne, un camion-citerne, un wagon de minerai, un transporteur à courroie ou tout autre véhicule semblable;
- les mesures de sécurité à prendre à l'égard des émissions fugitives et des résidus dangereux;
- les procédures à suivre en cas d'urgence.

L'employeur doit veiller à la mise à jour régulière de la formation de son personnel et notamment lors de l'utilisation de nouveaux produits contrôlés.

● Mexique

En dehors du système de transport des marchandises dangereuses, il n'existe aucun système d'étiquetage et de fiches de données de sécurité permettant aux travailleurs mexicains de connaître les dangers relatifs aux substances ou aux mélanges chimiques qu'ils utilisent dans leur milieu de travail.

■ Au niveau international

Il n'existe actuellement au plan international aucun système global concernant l'étiquetage et les fiches de données de sécurité. Tout au plus existe-t-il un système d'étiquette dans le cadre du transport des matières dangereuses.

Après la réunion des Nations unies de Rio de Janeiro en 1992 et l'adoption de l'agenda 21 et plus spécifiquement du chapitre 19 alinéa 2 « Harmoniser la classification et l'étiquetage des produits chimiques », des comités ont été créés regroupant les principaux acteurs. Un des objectifs est de mettre sur pied un système global d'étiquetage et de fiches de données de sécurité pour les substances ou les mélanges chimiques dangereux présents en milieu de travail et dans la vie quotidienne.

■ Autres sources d'information

D'autres sources d'information existent. Il s'agit de documents papiers, de bases de données et d'informations accessibles grâce à l'Internet. Il existe également des organismes (instituts, universités, centre de recherche entre autre) dont l'une des missions est d'informer sur la prévention en milieu professionnel.

● En France

On peut citer :

- les fiches toxicologiques de l'INRS (environ 240 produits purs sont référencés dont plus du quart sont des solvants) : ces documents répertorient les caractéristiques physico-chimiques, les dangers pour l'homme, la réglementation, les recommandations techniques et la prévention médicale; elles sont accessibles grâce à l'Internet (www.inrs.fr/dossiers/fichtox/somft.htm);
- les organismes comme l'INRS dont l'une des missions est d'informer sur la prévention en milieu professionnel, le service de prévention des CRAM (caisse régionale d'assurance-maladie) dont les agents sont chargés de conseiller et d'aider les entreprises à résoudre les problèmes de prévention auxquels elles sont confrontées;
- le médecin du travail, conseiller du chef d'entreprise et dont l'un des rôles est d'informer les salariés sur les dangers des produits auxquels ils peuvent être exposés;
- les centres anti-poisons qui peuvent être sollicités pour des problèmes de conduites à tenir le plus souvent lors d'intoxications aiguës;
- les fournisseurs des produits eux-mêmes auprès de qui il est possible d'obtenir directement une documentation et/ou des fiches techniques (ou notices au poste de travail).

● En Amérique du Nord et à l'international

Nous parlerons ici uniquement des bases de données factuelles sur les substances et les mélanges chimiques dont les informations ont été validées. En dehors des ouvrages de références, il n'existe en effet que très peu de bases de données validées disponibles en français ou en anglais.

Le Centre canadien en santé et sécurité du travail a édité un CD Rom (*Inchem*) sur les substances et les mélanges chimiques où l'on trouve notamment la collection des *Environmental Health Criteria* du Programme international sur la sécurité des substances chimiques (PISSC) de l'OMS. Également édité par ce centre, le CD Rom *Intox* permet d'accéder à des informations validées sur les traitements appropriés en cas d'intoxication. Tous ces documents sont disponibles gratuitement sur le site du service Inchem du PISSC (www.inchem.org).

La base de données *Hazardous Substance Data Base* (HSDB), la plus importante des rares bases de données validées où l'on trouve des informations sur plus de

4 500 substances, est disponible gratuitement sur le site du NIH (<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSBD>).

Les CARDS, plus connus sous le sigle ICSC, issues d'un programme conjoint de l'Union européenne et du PISSC (objectif de 2 000 substances environ) sont notamment disponibles gratuitement sur le site de Inchem déjà mentionné et en français sur le site américain du NIOSH (www.cdc.gov/niosh/ipcs/french.html).

La banque de données du répertoire toxicologique de la CSST au Québec répertorie une information validée sur près de 3 300 substances et est également disponible gratuitement sur l'Internet (www.reptox.csst.qc.ca).

Toutes ces banques de données sont spécifiques de substances chimiques pures. Il n'en existe aucune sur les préparations ou les mélanges bien que le nombre de sites proposant des MSDS, des fiches de données de sécurité ou des fiches signalétiques élaborées par les fabricants soit en augmentation constante (voir aussi www.presst.qc.ca/index_them.htm). Certains articles de la littérature ont récemment fait le point sur ce sujet en sélectionnant des sites ou des bases de données utiles pour l'information en santé et en sécurité au travail [5, 6].

Des organismes comme l'INRS en France ou l'IRSST et l'AQHSST au Québec ont de plus développé leur propre site Internet (site de l'INRS : www.inrs.fr; site de l'IRSST : www.irsst.qc.ca; site de l'AQHSST : www.presst.qc.ca) à partir duquel on peut accéder à d'autres sites apportant des informations dans le domaine du risque chimique (et donc sur les solvants).

■ Conclusion

Les systèmes d'information européens et nord-américains relèvent d'une approche assez différente mais complémentaire : le système européen repose sur un arsenal législatif précis et dense avec une approche très médicale de la santé au travail alors que le système nord-américain dans un contexte législatif moins bien cadré, notamment aux États-Unis, met l'accent sur l'information des salariés et sur leur formation systématique avec une approche plus environnementale de la santé au travail.

Parallèlement à l'étiquetage et aux fiches de données de sécurité utilisées essentiellement en Europe, il existe d'autres sources d'informations plus spécifiques dans le système américain, canadien et québécois comme les fiches de données internationales.

Aujourd'hui, grâce à l'Internet et aux bases de données dans le domaine de la santé et de la sécurité au travail, l'accès à l'information se fait plus facilement et à moindre coût. Mais il faut rester critique à l'égard de ces informations de plus en plus accessibles et encore trop souvent de qualité inégale [7, 8].

Bibliographie

1. ND 1946. — Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses. Textes réglementaires et commentaires. INRS, *Cahiers de Notes Documentaires*, 1993, 153, mise à jour 1998.
2. ND 1961. — Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses. Guide de classification et d'étiquetage. INRS, *Cahiers de Notes Documentaires*, 1994, 155, mise à jour 1998.
3. ED 32. — Étiquetage des produits chimiques dangereux à usage professionnel. Fiche pratique de sécurité. INRS, *Travail et Sécurité*, 1991.
4. 76 TC 70. — La fiche de données de sécurité : un document essentiel pour la prévention du risque chimique. INRS, *Documents pour le Médecin du Travail*, 1998, 76.

5. Le Bis I. — Les bases de données pour l'information en santé et sécurité au travail. *Énergies santé*, 1998, 4, 473.
6. Gehanno J.F., Malandin J., Thirion B., Paris C. — Apports de l'Internet en médecine du travail. Sélection de sites utiles. *Arch. Mal. Prof.*, 1998, 59, 554-561.
7. Welsh M., Lamesse M., Karpinski E. — The verification of hazardous ingredients disclosures in selected materials safety data sheets. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 2000, 15, 409-420.
8. Washam C. — MSDS Font of safety data or acronyms for confusion. *Chemistry*, 1998, 10-16.

Index

A

Acétate d'amyle, 36
Acétate d'éthyle, 36, 203
Acétate d'isobutyle, 36
Acétate d'isopropyle, 36
Acétate de 2-éthylhexyle, 36
Acétate de butyle, 36
Acétate de propyle, 36
Acétone, 14, 35, 191, 203
Acrylamide, 3
Acrylonitrile, 3, 181
Adhésifs, 15, 16, 18-22, 65, 74, 106, 129, 240
— activés par UV et faisceau d'électrons, 80, 109
— en phase aqueuse, 88, 109
— thermofusibles, 79, 108
Agroalimentaire, 15, 20, 74, 76
Alcools, 14, 19, 20, 33, 86, 89, 181, 183
Amides, 4, 24
Amines, 24, 86
Anisole, 37
Appareils de chauffage, 206
Appareils de protection respiratoire, 145-174, 241
— à adduction d'air, 159-162
— à boîtier filtrant, 151-154
— à cartouches chimiques, 149-151, 153
— à filtres à particules, 146-148
— autonomes, 163-165
— entretien, nettoyage, stockage, 173, 174
— essais d'ajustement, 172, 173
— motorisés à épuration d'air, 157-159
— sélection, 165-171
Automobiles (industrie), 10, 68, 77, 79, 80, 87, 109

Aviation, aérospatiale (industrie), 74-77, 79, 80, 108
Azéotropes, 24, 62

B

Benzène, 4, 19, 181, 183
1-Bromopropane, 24, 65, 92, 93, 104, 106
2-Bromopropane, 3, 24
n-Butanol; 14, 33, 181, 191, 203
Butanone, voir méthyléthylcétone

C

Canalisations, 126, 127, 132, 205
Cancer, cancérogènes, 2, 3, 6-8, 41, 70, 84, 153, 169, 242
Capteurs,
— efficacité, 132, 133
— principe de captage, 118
— types de capteurs, 120-125
Cardio-vasculaire, 4, 106
Cétones, 14, 20, 21, 35, 86
CFC-113, 7, 20, 34
Chaleur de vaporisation, 16, 30-38, 41, 104, 105
Chiffons, 62
— préimprégnés, 92, 109
— risque d'incendie, 206, 207
Chimie verte, 9
Chlorofluorocarbures (CFC), 7
Chloroforme, 3, 4, 34
Claquage, 149, 154-157, 170, 171, 186-189
Composés organiques volatils (COV), 7, 8, 21, 50, 65, 77-79, 85, 86, 92, 106-109, 133, 142

Constante diélectrique, 18, 30-38, 104, 105
 Construction (industrie), 87, 88, 109
 Couche d'ozone, 7, 14, 41, 50, 53, 62-65, 92, 106, 107
 Coûts, voir Facteurs financiers
 Cumène, 31, 181
 Cyclohexane, 30, 191, 203
 Cyclohexanol, 33
 Cyclohexanone, 35
 Cyclopentane, 62, 203
 Décaline, 30
 Décapage, 18, 20, 22, 67, 73, 107, 108
 — abrasifs, 76, 77, 108
 — à l'eau pure, 80
 — chaleur, 75, 108
 — plasma, 75, 108
 — rayonnements, laser, 75, 76, 108
 — vide, 75, 108

D

Déchets, 8, 9, 41, 78, 85, 108, 109, 243
 Déflagrations, 200, 201, 217
 Dégraissage, voir Nettoyage
 Demande en oxygène, 41, 86
 Densité, 15, 30-38, 40, 104, 105, 201, 203
 Dermites de contact,
 — allergiques, 74, 78, 80, 84, 89, 107, 183, 242
 — irritatives, 182, 183
 Détection
 — de vapeurs inflammables, 40, 213, 214
 — d'incendies, 214
 Dichlorométhane, 2, 4, 14, 20, 34, 88, 91, 154, 191
 1,2-Diméthoxyéthane, 37
 Diméthylformamide, 3, 4, 24, 181, 191
 2,6-Diméthyl-4-heptanone, 35
 Diméthylsulfoxyde, 72, 73, 105, 107, 181, 183, 191
 1,4-Dioxane, 37, 183, 191
 Disulfure de carbone, 3, 4, 24, 181, 191

E

Effet de serre, 8, 41, 50, 63, 64, 76, 92, 106
 Écoulement de l'air, 122
 Éco-design, 9

Écotoxicité, 41, 46, 50, 66, 70, 73, 85, 243
 Électronique (industrie), 10, 21, 63-65, 70, 72-76, 79, 80, 106, 108, 109
 Émissions, 7, 8, 9, 49
 — atmosphériques, dispersion, 130
 — atmosphériques, épuration, 129, 130
 — sources, 112, 118
 Encres, 15, 16, 20-22, 74, 106
 — activées par UV et faisceau d'électrons, 79, 80, 109
 — en phase aqueuse, 89, 109
 Essence de térébenthine, 73, 183, 189, 238
 Essence minérale (white spirit), 10, 19, 191
 Esters, 14, 21, 36, 67, 68, 86
 Esters d'acides dicarboxyliques (DBE), 67, 68, 86, 105, 107
 Éthanol, 14, 20, 33, 62, 64, 183, 203
 Éthers, 21, 37
 Éther éthylique, 37, 203
 Éthers de glycol, 4, 5, 21-23, 38, 68-71, 81, 84, 86, 87, 89, 181, 191
 Éthylbenzène, 3, 31, 181
 Éthylène glycol, 4, 20, 33, 181
 Événements, 7, 40, 208, 213
 Extinction, 40, 208, 214-217, 241
 Extraction, 15, 21, 76, 77, 108

F

Facteur de protection, 167-171
 Facteurs de santé et sécurité du travail, 40, 41
 Facteurs environnementaux, 41
 Facteurs financiers, coûts, 42, 43, 51, 86, 88
 Facteurs humains et organisationnels, 42
 Fiche de collecte des informations, 59, 60
 Fiches de données de sécurité, 24, 25, 40, 184, 237-244, 246, 248
 Fluides de coupe, 22, 74, 75
 Fluides supercritiques, 76, 108
 Foie, 4, 63, 64, 65, 106, 107, 242
 Fontaines de nettoyage, 83
 Formation, 46, 47, 174, 209, 218, 249
 Fuites, déversements, 7, 207, 209, 241

G

Gants, vêtements de protection cutanée, 5, 6, 72, 84, 183-194, 241

- choix, 193
- dégradation, 190
- matériaux, 184, 185, 191
- résistance, 185-190
- Glycols, 14, 20, 33
- Groupes de discussion, 53, 54

H

- Heptane, 30, 203
- 2-Heptanone, 35
- n-Hexane, 3, 10, 14, 18, 30
- 2-Hexanone, 181
- Hydrocarbures, 2, 14, 232, 233
 - aliphatiques, 18, 30
 - aromatiques, 19, 31, 181
 - halogénés, 2, 10, 14, 20, 34, 80, 201
 - pétroliers, 4, 10, 19, 32, 66, 86, 104, 106
- Hydrochlorofluorocarbures (HCFC), 7, 8, 62, 63, 64, 93, 104, 106
- Hydrofluorocarbures (HFC), 8, 62, 63, 93, 104, 106
- Hydrofluoroéthers (HFE), 8, 62, 93, 104, 106

I

- Imprimerie, 68, 79, 89, 108, 129
- Incendie, explosion, 40, 77, 78, 86, 108, 145, 199-233, 241
- Indice Kauri-butanol, 17, 30-38, 104, 105
- Indices de danger, 49, 50
- Inflammabilité, 21, 72, 111, 129, 199-233, 241
- Internet, 45-54, 155, 189, 223, 251
- Irritation
 - muqueuses, 3, 65, 66, 67, 69
 - peau, 65, 66, 70, 73, 74, 83, 106, 107, 242
 - yeux, 3, 41, 65, 66, 70, 72, 73, 83, 106, 107, 242
- Intolérance acquise aux solvants, 5
- Isolement, confinement, 5, 214
- Isopropanol, 14, 20, 33, 183, 191, 203

K

- Koïlonychie, 183

L

- Lactate d'éthyle, 67, 105, 107
- Liquides ioniques, 77, 108
- Limites d'inflammabilité, d'explosivité, 40, 111, 145, 201, 203, 212, 241, 242
- d-Limonène, 73, 74, 81, 84, 86, 105, 107, 183, 191, 203

M

- Matériel électrique, 206
- Mélanges de solvants, 24, 49, 157, 170, 171
- Mésitylène, 31
- Méthanol, 3, 33, 62, 154, 181, 191, 203
- Méthyl-t-butyléther, 14, 21, 37
- Méthylbutylcétone, 3, 181
- Méthylcyclohexane, 30
- Méthyléthylcétone, 14, 21, 35, 181, 183, 191, 203
- Méthylisoamylcétone, 203
- Méthylisobutylcétone, 14, 35, 191
- Miscibilité dans l'eau, 40, 41, 202
- Mise à la masse, à la terre, 205, 206, 207

N

- Naphta, 19, 183
- Navires, 75, 80, 109
- Nettoyage, dégraissage, 15, 20, 47, 53, 66, 67, 72-74, 106, 107, 109, 129, 240
 - à base végétale, 68
 - aqueux, 10, 80-85, 109
 - à sec, 15, 20, 76, 108, 129
 - à l'eau pure, 80, 109
 - bactéries, 83
 - de précision, 62, 63, 72, 76
 - en phase vapeur, 16, 20, 24, 62, 65, 91, 109, 123, 212
 - par immersion, 64, 83, 211, 215
 - par pulvérisation, 212
 - par vapeur d'eau, 80
 - semi-aqueux, 85, 86, 109
- Nitroaromatiques, 5
- Nitroparaffines, 5, 24
- N-méthylpyrrolidone, 73, 105, 107, 181, 191
- n-Nonane, 30

O

- Octane, 30, 203
- Odeurs, 8, 74, 242

Organosiloxanes, 70, 72, 105, 107

P

Parachlorobenzotrifluorométhylbenzène (PCBTF), 64, 65, 104, 106
 Paramètres de solubilité, 17, 30-38, 41, 192, 193
 Peau
 — anatomie, physiologie, 179, 180
 — absorption percutanée, 69, 72, 84, 180, 181
 — interaction avec les solvants, 181-183
 — protection, 183-196
 Peintures, revêtements, 14, 16-22, 24, 48, 64, 67, 74, 76, 106-108, 111, 129, 160, 240
 — activées par UV et faisceau d'électrons, 79, 108
 — en film appliqué, 79
 — en phase aqueuse, 87, 109
 — en poudre, 77, 78, 108
 — revêtements très garnissants, 89, 107, 109
 2-Pentanone, 35
 Perchloréthylène, 3, 10, 14, 20, 34, 91, 181, 183, 191
 Perfluorocarbures (PFC), 62
 Perméation, 185-190
 Pharmacie, cosmétiques, 15, 20, 22, 72, 76
 Point d'ébullition, 15, 30-38, 41, 50, 104, 105, 242
 Point d'éclair, 24, 25, 30-38, 40, 50, 66, 86, 87, 104, 105, 200, 201, 203, 241, 242
 Pollution
 — de l'air, 8, 41
 — de l'eau, 8, 10, 41, 84, 85, 87
 — du sol, 8
 Polyester stratifié, 67, 112, 129
 Polyuréthane, mousse, 67, 79, 88, 108, 109
 Prévention de la pollution, 9, 42, 43
 n-Propanol, 181
 Propylène glycol, 20, 33
 Protection
 — cutanée, voir Gants, Peau
 — respiratoire, voir Appareils de protection respiratoire
 Pulvérisation (peintures, adhésifs), 18, 79, 88, 90, 109, 113, 121, 210-212, 215

R

Réchauffement climatique, voir Effet de serre
 Recirculation, 129, 140
 Recyclage, récupération, 8-10, 16, 42, 64, 73, 83, 85, 86, 212, 213
 Réduction d'utilisation, 5, 6, 9, 10, 89-92
 Réglementation, normes
 — déclaration des substances, 244, 245
 — étiquetage, 236, 246, 247, 249
 — fiche de données de sécurité, 238, 239, 245, 246
 — incendie, explosion, 202, 204, 225-233
 — protection de la peau, 194-196
 — protection respiratoire, 143, 144
 — transport, 230-232, 243
 — ventilation, 131, 139-142
 — substitution, 6
 Reins, 4
 Reproduction et développement, 3, 6, 7, 63, 65, 67, 69-71, 73, 78, 106, 107, 242
 Rinçage, 62, 83, 85, 86

S

Sang, 4, 69, 71, 78, 242
 Sclérodémie, 4, 183
 Séchage, 62, 64, 76, 80, 83, 86, 111, 212
 Smog photochimique, voir Composés organiques volatils
 Solvant Stoddard, 19, 191
 Sources d'information, 45, 51-54, 189, 250, 251
 Soyate de méthyle, 105, 107
 Stockage, 40, 207, 215
 Styrène, 183, 191
 Substitution, 5, 6, 39-60
 — analyse, 43-47
 — comité, 44
 — critères, 44, 45
 — définition, 6, 39
 — démarche, 43-47
 — facteurs, 40-42
 — logiciels, 25, 45, 47-51
 Système nerveux, 2, 41, 65, 66, 106

T

Taux d'évaporation, 16, 30-38, 104, 105
 Technologies sans nettoyage, 74, 75, 108
 Température d'auto-ignition, 40, 201, 203, 241, 242,

Temps de service, 154-157
Tension de vapeur, 16, 30-38, 41, 50, 104, 105, 242
Tensioactifs, 74, 76, 81, 83, 84, 86
Tension superficielle, 17, 21, 30-38, 50, 76, 86, 104, 105, 242
Terpènes, 18, 73
Tétrachloréthylène, voir Perchloréthylène
Tétrachlorure de carbone, 3, 4, 7, 24, 34, 181
Tétrahydrofurane, 21 37, 191
Toluène, 3, 4, 14, 31, 181, 183, 191, 203
Trans-1,2-dichloréthylène, 62, 64, 93
1,1,1-Trichloréthane, 7, 10, 14, 20, 34
Trichloréthylène, 3, 4, 10, 14, 20, 24, 34, 91, 191
2,5,8-Trioxanonane, 37

U

Urticaire, 183

V

Valeurs limites, d'exposition, d'émission, 2, 3, 7, 8, 49, 62-64, 67, 72, 106, 107, 111, 112, 140, 141, 169
Ventilateurs, 127-129
Ventilation, 5, 6, 40, 42, 111-142
— air de compensation, 130, 131
— cheminée, 7, 130
— concepts, 115
— et prévention des incendies, 205, 210
— évaluation, 131-133
— générale, 10, 116
— locale, 10, 88, 115, 116
— par déplacement, 117
— poste de travail, 112, 113
— prévisionnelle, 133
— rôle, 111
Vernis, laques, voir Peintures
Vêtements de protection cutanée, voir Gants
Viscosité, 16, 30-38, 50, 104, 105
Vitesse d'évaporation, 41

X

Xylène, 14, 31, 181, 183, 191, 203

Symboles de danger des matières et produits

Symboles français



C - Corrosif



E - Explosif



F - Facilement inflammable



F+ - Extrêmement inflammable



N - Dangereux pour l'environnement



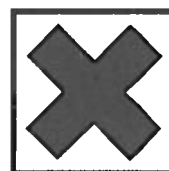
O - Comburant



T - Toxique



T+ - Très toxique

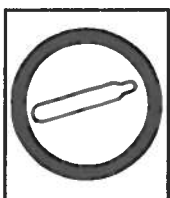


Xi - Irritant



Xn - Nocif

Symboles canadiens



A. Gaz comprimés



B. Matières inflammables et combustibles



C. Matières comburantes



D1. Matières toxiques ayant des effets immédiats graves



D2. Matières toxiques ayant d'autres effets



D3. Matières infectieuses



E. Matières corrosives



F. Matières dangereusement réactives