

SOLVANTS VEGETAUX



AVANT- PROPOS

L'exposition professionnelle aux solvants constitue l'une des préoccupations majeures des spécialistes de la santé au travail. En effet les solvants selon leur nature peuvent causer plusieurs effets nuisibles chez l'homme :

- Irritation de la peau, des yeux, des muqueuses ou des voies respiratoires,
- Toxicités hépatiques et rénales,
- Cancers, reprotoxicité.

Et d'un point de vue environnemental : déplétion de la couche d'ozone, smog photochimique et réchauffement climatique.

Il est donc nécessaire de trouver des produits de remplacement aux solvants traditionnels.

Ce mémo est un état des connaissances sur l'utilisation des esters méthyle et leurs applications industrielles validées par des études/tests menées en UE.

En savoir plus

Ester méthylique de colza

La substance nommée ester méthylique de colza fait partie des biocarburants. Il sert également de solvant dégraissant non pétrolier. L'ester méthylique de colza est le résultat d'un processus de transestérification. Pour produire de l'ester méthylique de colza, il faut :

- *De l'huile de colza raffinée.*
- *De l'eau.*
- *Un catalyseur alcalin (hydroxyde de sodium, méthylate de sodium).*
- *Du méthanol.*

En plus de la production d'ester méthylique de colza, le processus permet d'obtenir des co-produits, comme la glycérine végétale, très utilisée dans les e-liquides des cigarettes électroniques.

1. INTRODUCTION

Les esters sont obtenus à partir de la réaction chimique entre un alcool et les acides gras provenant des huiles végétales.

Les esters peuvent être fabriqués soit par estérification des acides gras dérivés de l'huile végétale ou par transestérification directe de l'huile végétale. Ces deux réactions se font en présence de méthanol.

2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Les esters sont généralement des liquides insolubles dans l'eau, ayant la couleur et l'odeur de l'huile végétale. Leur utilisation comme solvant est avantageuse des points de vue technique et de l'hygiène du travail.

Ils ont une température d'ébullition relativement élevée et une pression vapeur très faible. Cela indique que ces esters sont peu susceptibles de produire des vapeurs dans le milieu du travail. Comparativement aux solvants organiques traditionnels, **ils ont une viscosité élevée mais une tension superficielle équivalente**. La tension superficielle indique la capacité d'un liquide à mouiller une surface, plus elle est faible plus d'énergie nécessaire pour étaler ce liquide sur une surface est faible.

Le pouvoir dissolvant est un paramètre important lorsque l'on traite des solvants industriels. Il peut être mesuré de 2 façons :

- Soit par l'indice Kauri-butanol (Kb) (c'est une mesure de la capacité d'un solvant à dissoudre la résine de Kauri)
- Soit par les paramètres de solubilité de Hansen (c'est la 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).

Les esters possèdent un pouvoir dissolvant relativement élevé avec un indice Kb compris entre 47 et 66, mais inférieur à celui des solvants chlorés traditionnellement utilisés comme agents nettoyants.

3. UTILISATIONS DANS L'INDUSTRIE

Les esters trouvent plusieurs utilisations comme solvants.

L'utilisation la plus répandue est celle d'agent nettoyant pour les pièces métalliques et en imprimerie offset. Ils peuvent remplacer les solvants traditionnels dans la formulation d'agents de démoulage du béton dans le domaine de la construction mais aussi dans celle des fluidifiants pour le bitume (dont le rôle est de ramollir le bitume pendant son stockage et sa mise en œuvre).

A. NETTOYAGE DES PIÈCES MÉCANIQUES

Les esters peuvent être utilisés dans différents procédés de nettoyage. Du fait de leur faible volatilité, ils sont adaptés au nettoyage manuel à l'aide de fontaines de dégraissage.

Ce procédé traditionnellement basé sur les solvants pétroliers, représente une importante source d'émission de composés organiques volatils en milieu industriel.

Plusieurs paramètres peuvent influencer l'efficacité du nettoyage des esters de méthyle. Une élévation de la température améliore le nettoyage en réduisant la viscosité, les esters pénétrant plus facilement dans les interstices. **L'augmentation de la température (à partir de 40°C environ) peut néanmoins causer l'apparition d'une mauvaise odeur qui pourrait être une nuisance pour les travailleurs.**

L'apport d'énergie mécanique par trempage ou par l'utilisation d'une brosse peut également améliorer le nettoyage. Il est d'ailleurs possible de procéder au nettoyage en pulvérisant les pièces avec le produit. Dans ce cas, il faut prendre en considération les brouillards générés. Attention : ces aérosols pourraient être inflammables dans des conditions ambiantes défavorables (présence d'une source de chaleur).

En savoir plus

L'odeur de l'ester méthylique d'huile de colza est généralement perçue comme mauvaise alors sur celles des esters à base d'huile de coco est plutôt neutre.

Les microémulsions des esters méthyliques sont miscibles dans l'eau et leur action est optimale à une température située entre 40 et 60°C. Leur utilisation peut se faire dans des cuves de trempage chauffantes, des systèmes automatiques ou en les combinant avec des ultrasons¹.

¹ Stautz, A.; Dobernowsky, M.; Gertel-Kloos, H.; Lißner, L.; Meyer, B.; Wagner, A. (2002) Handbook Vegetable Oil Esters - Innovative Products in Metal Cleaning. Kooperationsstelle, Hamburg

Des tests menés lors de l'étude européenne VOFAPro ont montré que les esters méthyliques étaient efficaces pour nettoyer :

- Les huiles minérales
- La lanoline et certaines salissures industrielles (graisses, carbone, oxyde d'aluminium, acide stéarique...)

Dans le cadre du projet METALVOC, subventionné par la Direction Générale de l'Environnement de l'UE, plus de 130 fabricants de produits métalliques ont testé les esters méthyle comme nouveaux agents nettoyants.

Dans la moitié de ces entreprises, les esters ont donné de si bons résultats qu'ils ont remplacé l'agent nettoyant précédemment utilisé. Dans la plupart des cas, le nettoyage était équivalent sinon meilleur qu'avec les nettoyants traditionnels.

De nombreux avantages liés à leur utilisation ont été identifiés par les entreprises :

- Absence d'émission de solvants
- Diminution des risques d'incendie ou d'explosion
- Meilleure tolérance de la peau
- Simplification des procédés de nettoyage
- Efficacité élevée pour certains types de salissures et de revêtements (bitume, colophane, sulfure de molybdène (utilisé comme lubrifiant mécanique, parfois à température élevée)
- Présence d'une couche temporaire de protection contre la corrosion laissée par les esters méthyle. Lorsque le nettoyage est suivi d'une autre opération, cette couche de protection doit être enlevée en rinçant avec de l'eau ou de petites quantités de solvants organiques (hydrocarbures ou nettoyants aqueux alcalins). Le rinçage à l'eau convient si le nettoyant contient un agent tensio-actif.

En savoir plus

*Un ester à base d'huile de coco a été utilisé pour le dégraissage manuel de petites pièces, le produit a également été utilisé dans un bain à ultrasons à 75°C afin de nettoyer les différents outils et pièces mécaniques. **Le remplacement de l'agent nettoyant préalablement utilisé a entraîné une réduction des problèmes cutanés rapportés pour les utilisateurs.**²*

² VOFAPro Bulletin – Research on Vegetable Oil Based Cleaning Agents in Industry.

B. EQUIPEMENT MILITAIRES

Des produits à base de soyate de méthyle (soja) on fait partie des tests quant à leur capacité à enlever les salissures (résidus de tir d'armes à feu). Leur compatibilité avec les matériaux (acier inoxydable, aluminium, bronze, caoutchouc, plastique), la quantité de résidu laissée sur le substrat, leur point éclair et leur toxicité.

Les résultats ont montré une meilleure capacité nettoyante comparativement au solvant de référence.

Leur performance globale notée sur une échelle de 100 était supérieure à 90. De plus, le film résiduel laissé sur les pièces nettoyées pouvait être bénéfique pour prévenir la corrosion³.

C. NETTOYAGE EN IMPRIMERIE

Commencée en 1991, la recherche-action européenne SUBSPRINT (Substitution des solvants dans l'industrie de l'imprimerie) avait comme objectif la substitution des solvants d'origine pétrolière servant au nettoyage des presses d'imprimerie offset par des agents de nettoyage à base d'huiles végétales.

5 raisons ont motivé le développement de cette étude :

- Réduction de l'exposition par inhalation aux solvants organiques
- Diminution des émissions de solvants dans l'air
- Réduction de certains risques sécuritaires et techniques (incendie, explosion, durcissement des blanchets en caoutchouc)
- Utilisation de ressources renouvelables
- Economies pour les petites et moyennes entreprises

³ Trivedi, H.K.; Massey, M.L.; Bhattacharya, R.S.; Strahl, G.A.; Collum, D. (2004) Cleaners for military machine parts - is there a green alternative? Journal of Cleaner Production 12(7):771-780.

Les presses doivent être nettoyées après chaque tirage pour enlever l'encre résiduelle et les poussières de papier. Une presse offset est composée de plusieurs pièces :

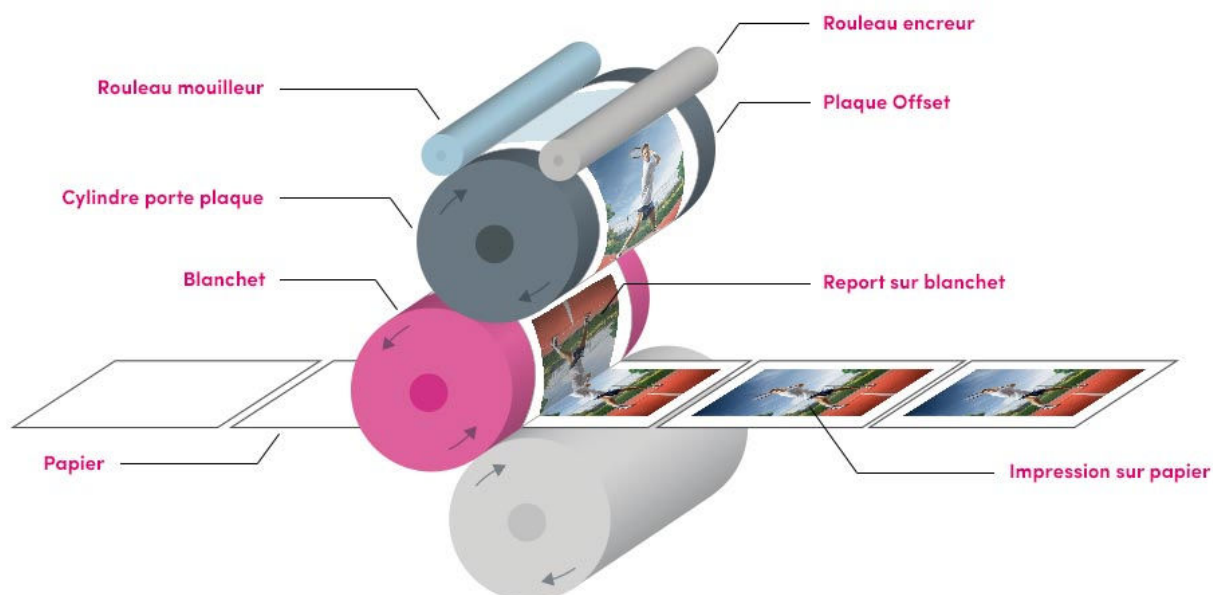
- Blanchet⁴
- Cylindre contre-pression
- Plaque d'impression
- Rouleau de mouillage
- Rouleau encreur

Ces différents éléments sont constitués de matériaux divers (acier, aluminium, caoutchouc) avec lesquels le nettoyant utilisé doit être compatible.

Les études menées en imprimerie consistaient à identifier les problèmes de production, les dangers pour le travailleur et les conséquences environnementales liées au remplacement des solvants organiques pour les nettoyants à base d'esters.

En savoir plus

Dans l'univers de l'impression moderne, deux techniques majeures coexistent : le numérique et l'offset. L'impression offset, créée dans les années 1900, reste le procédé d'impression professionnel le plus utilisé encore aujourd'hui. Le terme offset est issu de l'anglais « to set off », signifiant l'action de reporter. Il renvoie à la caractéristique principale de ce type d'impression : l'encre n'est pas directement transférée sur le papier.



⁴ Blanchet : Il est réalisé avec un matériau caoutchouteux et s'interpose entre le cylindre porte-plaque et le papier. Il reçoit l'encre de la plaque et la transfère sur le papier. Le papier passe entre le blanchet et le cylindre de contre-pression.

Les tests ont eu lieu dans plusieurs imprimeries et ont consisté à évaluer :

- L'efficacité du nettoyage
- La facilité d'application du nettoyeur sur un chiffon
- La qualité d'impression
- Les habitudes de travail
- Les dommages sur la presse (corrosion des éléments métalliques, durcissement ou gonflement des caoutchouc)
- Les aspects relatifs à la santé et à la sécurité

3 esters méthyliques ont été testés dans une imprimerie :

- Un ester méthyle d'huile de ricin
- Un ester d'acide gras d'huile de coco
- Un mélange huile de colza + terpène

Tous les esters contenaient au moins un tensioactif.

Résultats :

L'efficacité du nettoyage des blanchets, plaques et rouleaux est comparable à celle du solvant de référence.

La durée de nettoyage (Ricin) était plus longue vs solvant.

Les 2 autres étaient plus rapides que le solvant pour le nettoyage des blanchets et des plaques mais plus lents si l'on considère seulement le nettoyage des blanchets.

La qualité d'impression a été bonne sur les 3 produits.

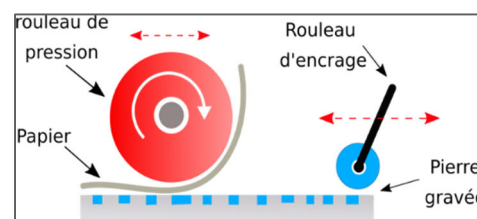
Aucun dommage sur le caoutchouc, ni usure des plaques.

Les opérateurs ont par ailleurs estimé que les produits d'origine végétale étaient faciles à utiliser et que la capacité de nettoyage (coco et colza) était supérieure au solvant.

En savoir plus

Cas de l'impression lithographique

*Les esters méthyle peuvent être utilisés pour le nettoyage de la plupart des encres que l'on retrouve dans le domaine de l'impression lithographique – le nettoyage se fait à l'aide d'un chiffon imbibé de produit nettoyeur. **L'emploi des esters méthyle implique l'utilisation d'une quantité moindre de nettoyeur (le 1/3 ou le 1/4 des nettoyeurs traditionnels).***



En savoir plus

Nota bene :

L'utilisation des esters végétaux peut entraîner un risque d'ergonomie. En effet l'application d'une quantité trop importante de produit oblige le travailleur à fournir un effort physique important pour compléter le nettoyage.

De plus, leur nature huileuse peut rendre les planchers glissants. Un revêtement de sol anti-dérapant peut être nécessaire.

Avant de remplacer les solvants organiques par les esters dérivés d'huiles végétales, il est important de réaliser des essais dans les ateliers d'impression et de former les opérateurs afin de choisir le bon nettoyant et d'identifier le pourcentage de dilution adéquat.

Le nettoyage avec les esters requiert l'utilisation de 25 à 33% de la quantité de solvant précédemment utilisée et devrait se faire en appliquant le produit sur un chiffon plutôt qu'en le pulvérisant⁵

« Le potentiel d'inhalation des esters méthyle en milieu du travail est très faible à moins de les nébuliser, de les chauffer ou d'employer tout autre procédé générant un brouillard. Dans ce cas, il sera nécessaire de ventiler le local ou de porter un APR (appareil de protection respiratoire).

L'agence de protection de l'environnement des USA (EPA) a évalué les solutions de remplacement aux solvants pétroliers utilisés pour le lavage des blanchets en imprimerie offset. Les produits à base d'esters d'huiles végétales ont été testés et les résultats obtenus montrent que ces produits présentent peu de danger pour la santé et la sécurité des travailleurs ainsi que pour l'environnement.

Leur performance est comparable à celle des solvants traditionnels même si un effort physique supplémentaire pouvait être nécessaire.

Les coûts liés à l'emploi des produits d'origine végétale étaient généralement plus élevés. Cette hausse s'expliquait par une augmentation du temps nécessaire pour nettoyer les blanchets.

Cette durée peut cependant être réduite considérablement à mesure que les opérateurs se familiarisent avec les nouveaux nettoyants.

⁵ La méthode de nettoyage des presses offset est décrite en détail et en plusieurs langues à l'adresse URL suivante : http://www.kooperationsstelle-hh.de/dokumente/de/5_1_publicationen_24.pdf

D. AGENTS DE DEMOULAGE DU BETON

Les agents de démoulage sont utilisés sur les chantiers de construction et chez les fabricants de produits en béton. Ils sont conçus de tel sorte que le béton liquide n'adhère pas aux surfaces des moules et coffrages en plastique, bois ou métal dans lesquels il est contenu et qu'il puisse être facilement extrait après séchage.

Le démoulage du béton peut se faire par l'intermédiaire de 2 mécanismes d'action :

1. L'agent de démoulage forme une barrière hydrophobe entre le béton et le coffrage
2. Les produits de démoulage à base d'esters d'huiles végétales procèdent par une réaction de saponification avec l'hydroxyde de calcium de béton. Un micro film additionnel de savon calcique insoluble est ainsi créé à l'interface entre le béton et le coffrage.

Les agents de décoffrage traditionnellement utilisés dans le secteur de la construction sont ceux à base d'huiles minérales et de solvants pétroliers – ces composés ne se dégradent pas facilement et émettent des COV dans l'atmosphère.

L'usage des produits à base d'huiles végétales est de plus en plus fréquent.

Des tests ont été portés sur l'interaction entre l'agent de démoulage et le moule :

- Adhérence entre le moule et le béton
- Corrosion des moules en acier
- Nombre possible d'utilisation des moules avant nettoyage
- Stabilité des moules en acier par rapport à l'augmentation de la température

Les résultats⁶ obtenus montrent que la performance technique des produits de démoulage d'origine végétale est similaire à celles des produits à base d'huiles minérales. Leurs plus :

- Ils offrent une meilleure protection à la corrosion
- Réduisent la présence de soufflures (bulles de gaz)
- Présentent moins de risques pour la santé des travailleurs

E. AUTRES APPLICATIONS EN BREF

Les esters de méthyle peuvent être utilisés à la place de solvants pétrochimiques dans la formulation des produits phytosanitaires. Le plus est qu'ils sont biodégradables. Ex : lors de la marée noire du pétrolier ERIKA, un ester méthyle fut utilisé pour le nettoyage de finition des rochers pollués.

⁶ Etude SUMOVERA destinée aux chantiers de construction et aux fabricants de produits en béton « Substitution of mineral oil based concrete mould release agents by non-toxic, readily biodegradable vegetable oil based release agents in the construction industry »

CONCLUSION

Les esters méthyles sont des solvants pouvant remplacer les solvants organiques dans de multiples applications. Utilisés pour le nettoyage des pièces métalliques, ils présentent plusieurs avantages :

- *Ils permettent d'allonger la durée de vie de l'agent nettoyant en raison de l'absence d'évaporation et de leur pouvoir élevé de dissolution des huiles, graisses et certaines autres salissures. **Ainsi, la quantité de nettoyant nécessaire pour effectuer une tâche donnée est considérablement réduite (environ 1/3 à 1/4 du volume de solvant utilisé)***
- *De plus, ils laissent un film résiduel huileux sur les pièces nettoyées qui peut les protéger contre la corrosion.*
- *Il est cependant acquis que les esters méthyles sont plus appropriés pour le dégraissage de pièces très souillées.*

Contrairement aux solvants pétroliers :

- *Ils n'émettent pas de COV, ne contribuent pas à l'effet de serre et n'ont pas d'odeur piquante*
- *Ils irritent moins la peau et les voies respiratoires, sont biodégradables et proviennent en partie de ressources renouvelables*
- *Ils ont une toxicité faible, quoique combustibles, ils sont pratiquement ininflammables*

L'aspect financier :

Le prix d'achat des produits à base d'esters méthyle est plus élevé comparativement aux solvants traditionnels. Néanmoins, la comparaison ne devrait pas se faire uniquement en comparant les coûts d'approvisionnement, l'analyse devrait inclure plusieurs autres facteurs tels que :

- *La capacité de nettoyage*
- *La durée de vie du produit*
- *Le recyclage du produit*

La différence de coûts peut être totalement ou partiellement compensée par l'économie réalisée en termes de quantité de produit utilisé. Par ailleurs, en raison de leur faible degré d'évaporation, les esters méthyle peuvent être recyclés par filtration ou distillation fractionnée. Leur durée de vie peut être longue.

Lors de la mise en œuvre d'un ester méthyle, il est indispensable que les travailleurs soient formés et qu'il y ait une période d'essai leur permettant de s'habituer au nouveau produit.