

La substitution des solvants par les esters méthyliques d'acides gras dérivés d'huiles végétales (EMAG)

M. Gérin, D. Bégin, F.B. Diallo

Département de santé environnementale et santé au travail

Faculté de médecine

23 novembre 2010

Substitution

- La substitution est une méthode de prévention consistant à éliminer une substance dangereuse en la remplaçant par une substance moins dangereuse ou par un autre procédé.

Problématique des solvants

- Surexposition aux solvants
 - Ind. caoutchouc : 59 % toluène > norme
 - Ind. matières plastiques : 38 % DCM > norme
- Réf. : Ostiguy et coll. (2010)
- Réglementation environnementale
 - p. ex. réduction des COV dans les peintures
 - Apparition de « nouveaux » solvants

Programme des monographies

- Présentation synthétique et critique des connaissances en SST, environnement, et techniques, pour les nouveaux solvants
- Guider les intervenants en SST dans la démarche d'implantation et les entreprises dans leurs projets de substitution
- Mettre en évidence les lacunes et les pistes de recherche
- Méthode : BD bibliographiques, factuelles, Internet (littérature grise), fournisseurs

Monographies publiées antérieurement

- Esters d'acides dicarboxyliques (DBE)
- d-Limonène
- N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP)
- Diméthylsulfoxyde (DMSO)
- 1-Bromopropane
- Nettoyants aqueux
- Alcool benzylique
- Lactate d'éthyle
- Carbonate de propylène

Évolution de la chimie des solvants

- Carbochimie (anciennement)
 - Source de benzène, toluène et xylène
- Pétrochimie (dominante actuellement)
 - Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques
 - Hydrocarbures oxygénés
 - Hydrocarbures halogénés
- Agrochimie (en expansion)
 - Agrosolvants

Agrosolvants

- Terpènes : hydrocarbures cycliques insaturés obtenus à partir du pin et des agrumes
 - Essence de térébenthine
 - d-Limonène
- Sucrochimie : dérivés des glucides obtenus des plantes amylacées
 - p. ex. : amidon de maïs → acide lactique → lactate d'éthyle
- Lipochimie : dérivés des huiles végétales (lipides) obtenus des oléagineux (p. ex. soja, canola, coco)
 - EMAG et autres esters d'acides gras
 - Glycérol → nombreux solvants oxygénés

Acides gras

- Huile végétale, source d'acides gras



|

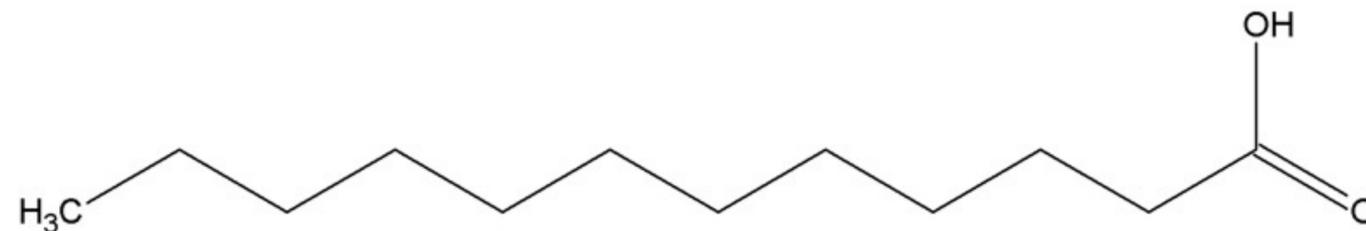


|



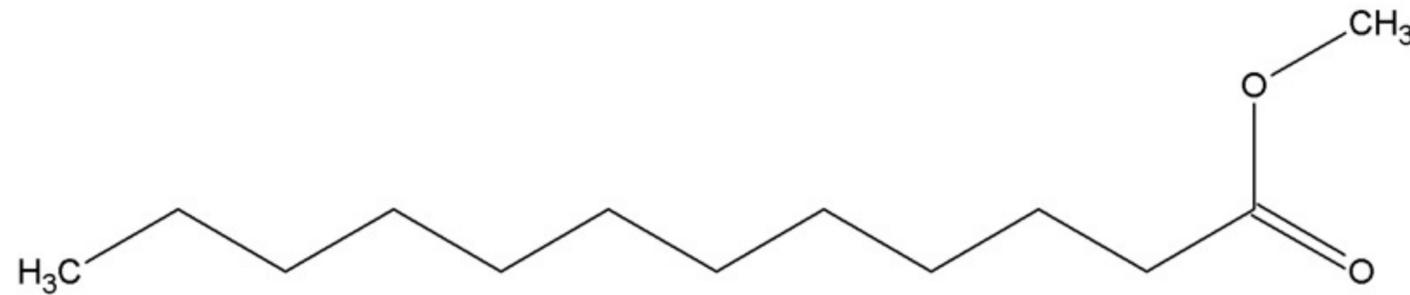
Triglycéride

- Exemple d'acide gras : acide laurique



Esters méthyliques d'acides gras (EMAG)

- Acide gras + méthanol \rightarrow EMAG
- Acide laurique + CH_3OH \rightarrow Laurate de méthyle



- Transestérification d'une huile végétale (méthanolyse) \rightarrow mélange d'EMAG

Composition des EMAG

Ester méthylique d'acide...	No. de carbone : No. de double liaison	EMAG de coco %	EMAG de soja %	EMAG de canola %
Laurique	12:0	57		
Myristique	14:0	22		
Palmitique	16:0	9	12	4,3
Stéarique	18:0	6	5	1,7
Oléique	18:1	6	25	64,7
Linoléique	18:2		52	16,5
Linoléinique	18:3		6	9,4
Arachidique	20:0			0,5
Gadoléique	20:1			1,9
Béhénique	22:0			1

Propriétés physicochimiques d'un EMAG

Propriété	Soyate de méthyle	Comparatif : Acétate d'éthyle
Masse moléculaire (g/mol)	293 (moyenne)	88
Masse volumique @ 25 °C (g/cm ³)	0,88	0,89
Point d'ébullition (°C)	348	77
Tension de vapeur (Pa)	< 133 @ 37,8° C	12 598 @ 25 °C
Taux d'évaporation @ 25 °C (acétate de butyle = 1)	0,0098	4,94
Indice Kauri-butanol	58	56 (cyclohexane)
Paramètres de solubilité de Hansen	$\delta_d = 16,6$ $\delta_p = 5,2$ $\delta_h = 8,2$	$\delta_d = 15,8$ $\delta_p = 5,3$ $\delta_h = 7,2$
Viscosité @ 25 °C (cP)	7	0,4 (1-octanol = 7,4; glycérol = 945)

Utilisation des EMAG

Dégraissage et décapage

- Fabrication d'objets métalliques
- Entretien mécanique (p. ex. garage automobile)
- Nettoyage de véhicules
- Décapage des planchers

Formulations commerciales sous la forme d'émulsions et de microémulsions

– Dégraissants :

EMAG + lactate d'éthyle + tensioactif

EMAG + d-limonène + tensioactif

– Décapants :

EMAG + NMP + d-limonène + tensioactif

EMAG + DBE + NMP + tensioactif



Nettoyage de presses offset



Enlèvement de graffiti



Fluxant pour le bitume



Autres utilisations

- Fluide de décoffrage
- Formulation phytosanitaire
- Encre d'imprimerie offset
- Industrie chimique de synthèse (chimie verte)

Biocarburant



Dangers sécuritaires des EMAG

- Risque d'incendie

- Points d'éclair élevés

- 141 °C (soyate)

- 177 °C (canolate)

- 107 °C (cocoate)

- Auto-échauffement en fonction du degré d'insaturation (chiffons souillés)

- Niveau de risque : soyate > canolate > cocoate

- Glissade

Toxicologie des EMAG

Métabolisme

- Pas d'étude sur l'absorption cutanée ou respiratoire
- Oléate de méthyle 100 % absorbé par la voie digestive chez le rat
- Oléate de méthyle *in vitro* : hydrolyse rapide par les lipases et sels biliaires du rat
- Méthanol oxydé en formaldéhyde → acide formique → formate → CO₂
- Acides gras oxydés et dégradés → CO₂ et énergie

Toxicologie des EMAG

- Toxicité aiguë
 - Doses létales médianes > 2 g/kg
 - Irritation légère à modérée de la peau et des yeux
- Toxicité subchronique
 - Par voie orale uniquement et doses massives
- Mutagénicité
- Cancérogénicité
- Reprotoxicité

Exposition aux EMAG

- Pas de données publiées
- Laurate de méthyle ($C_{13}H_{26}O_2$: EMAG le plus volatil)
 - Concentration de vapeur saturante (C_{sat}) =
47 mg/m³ @ 25 °C
 - Facteur de dilution (Mulhausen et Damiano, 1998) :
10 à 10 000 → 5 µg/m³ à 5 mg/m³
- Laurate de méthyle @ 75 °C
 - $C_{sat} = 3000 \text{ mg/m}^3 \rightarrow 0,3 \text{ à } 300 \text{ mg/m}^3$

Exposition au méthanol

- Le métabolisme libère du méthanol dans l'organisme
- Laurate de méthyle à 25 °C $\rightarrow C_{\text{sat}} = 47 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$
- Un travailleur respire 10 m³ d'air en 8 h
- Quantité maximale de méthanol dans l'organisme : 70 mg
- $262 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ (TLV)} \times 10 \text{ m}^3 = 2620 \text{ mg}$

Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLE)

- Aucune VLE disponible
- Brouillard d'huile végétale ou Poussières non classifiées autrement (RSST) : 10 mg/m³ total
- ACGIH
 - Particules (insolubles ou faiblement solubles, faiblement toxiques) sans autre précision (PNOS) :
 - 10 mg/m³ inhalable
 - 3 mg/m³ respirable
 - Brouillard d'huile minérale : 5 mg/m³ inhalable

Avantages

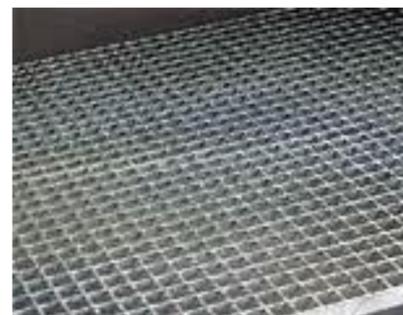
- Non volatil (utilisable en circuit ouvert)
- Ininflammable
- Toxicité faible
- Non bioaccumulable et non persistant dans l'environnement
- Biodégradable
- EMAG \neq COV
- Ressource renouvelable

Désavantages

- Peut nécessiter un rinçage suivi d'un séchage
- Les émulsions et les microémulsions sont plus difficiles à recycler que les solvants traditionnels
- Gestion des chiffons souillés
- Chaussures, planchers antidérapants

Prévention

- Protection de la peau : butyle, Viton®
- Protection respiratoire : si chauffé ou pulvérisé
- Attention aux mélanges EMAG + autres solvants plus toxiques?
- Bidons à déchets huileux
- Entretien des planchers
- Utilisation de caillebotis



Conclusions

- Produits avantageux (SST, environnement), à promouvoir
- Utilisations au Québec mal connues, à documenter
- Exposition possible aux brouillards, niveaux non documentés, pas de VLE spécifiques : à approfondir