

POINT SUR L'EXPOSITION AU TRICHLORÉTHYLÈNE ET APERÇU SUR LES EXPOSITIONS A D'AUTRES SOLVANTS CHLORÉS

Webinaire SMTA – 15 octobre 2021

P. Lambert - Dept des Risques Professionnels – CARSAT AQUITAINE

GENERALITES SUR LES SOLVANTS

- Il existe **des milliers de solvants**, dont une centaine couramment utilisés.
- Dans la plupart des processus, le solvant a **un rôle transitoire** en facilitant une action spécifique et est ensuite évacué.
- Selon ses propriétés, un solvant peut être utilisé comme **dégraissant, adjuvant, diluant, décapant** ou encore **purifiant**.
- **L'industrie des peintures et des revêtements** est la plus grosse utilisatrice de solvants (environ 50 %) mais on les rencontre dans de nombreuses autres activités : chimie et plasturgie, nettoyage, métallurgie, agroalimentaire, agriculture...
- Une grande majorité sont **des solvants organiques** à usage industriel mais il existe d'autres substances utilisées comme solvant : **eau**, dioxyde de carbone supercritique, solvants ioniques...

GENERALITES SUR LES SOLVANTS

Principales caractéristiques recherchées pour un solvant pour une application donnée :

- Possède une excellente « compatibilité » avec le produit à solubiliser (le soluté)
- Ne réagit pas chimiquement avec le soluté (pas de transformation chimique)
- N'altère pas ou ne réagit pas avec les autres produits ou surfaces présents (« inerte »)

- Présente un « caractère volatil »

GENERALITES SUR LES SOLVANTS – LES SOLVANTS ORGANIQUES

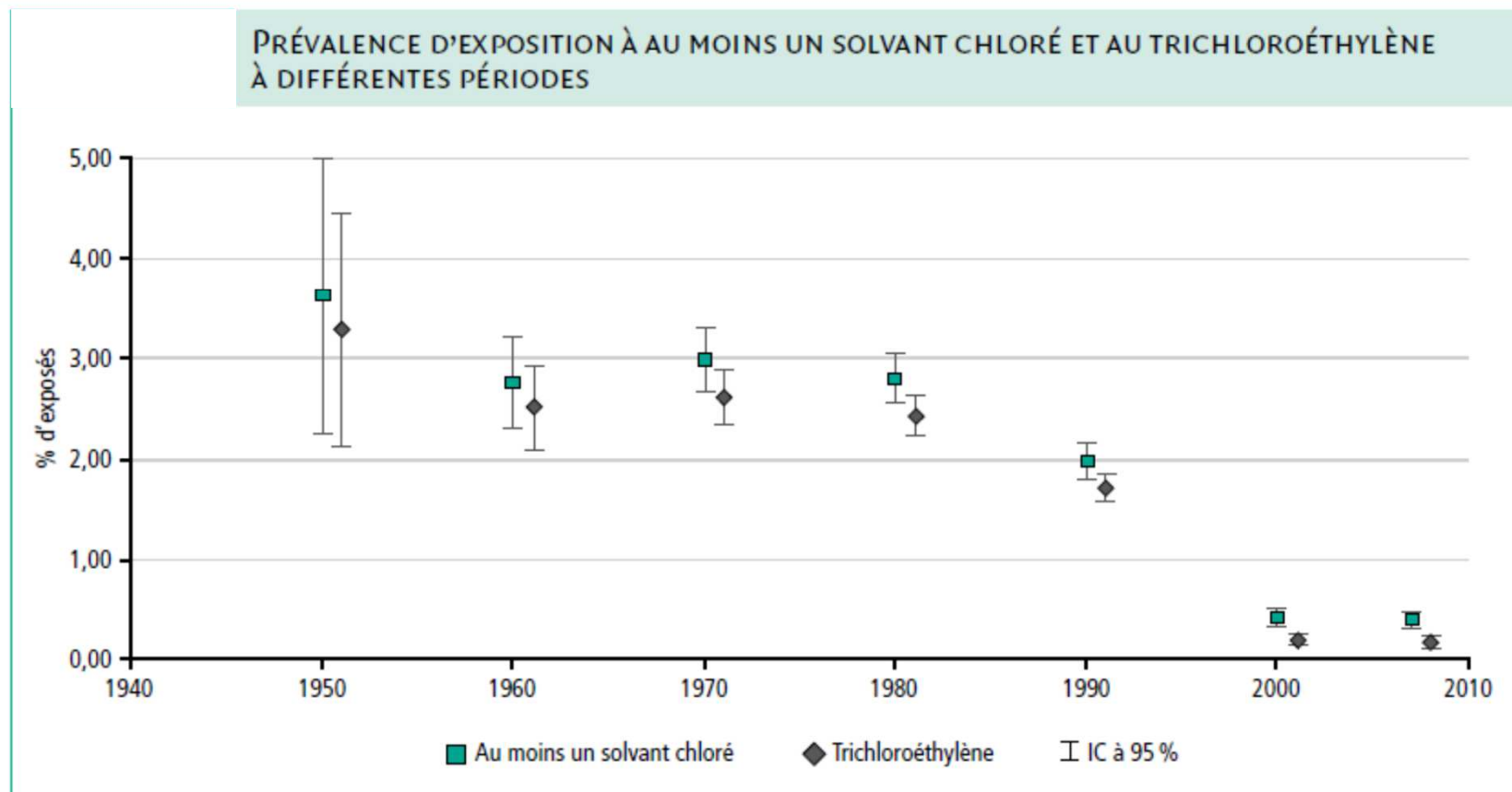
9 familles principales de solvants organiques :

- Hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, xylènes, cumène...)
- Solvants pétroliers (hors aromatiques : alcanes, alcènes...)
- Alcools (méthanol, éthanol, glycols...)
- Cétones (acétone, méthyéthylcétone...)
- Esters (acétates, agrosolvants...)
- Éthers (éther éthylique, THF, dioxane...)
- Éthers de glycol
- Hydrocarbures halogénés (**chlorés**, bromés ou fluorés) *cf ED 4223 INRS*
- Solvants particuliers (amines, amides, terpènes...)

LES SOLVANTS CHLORES

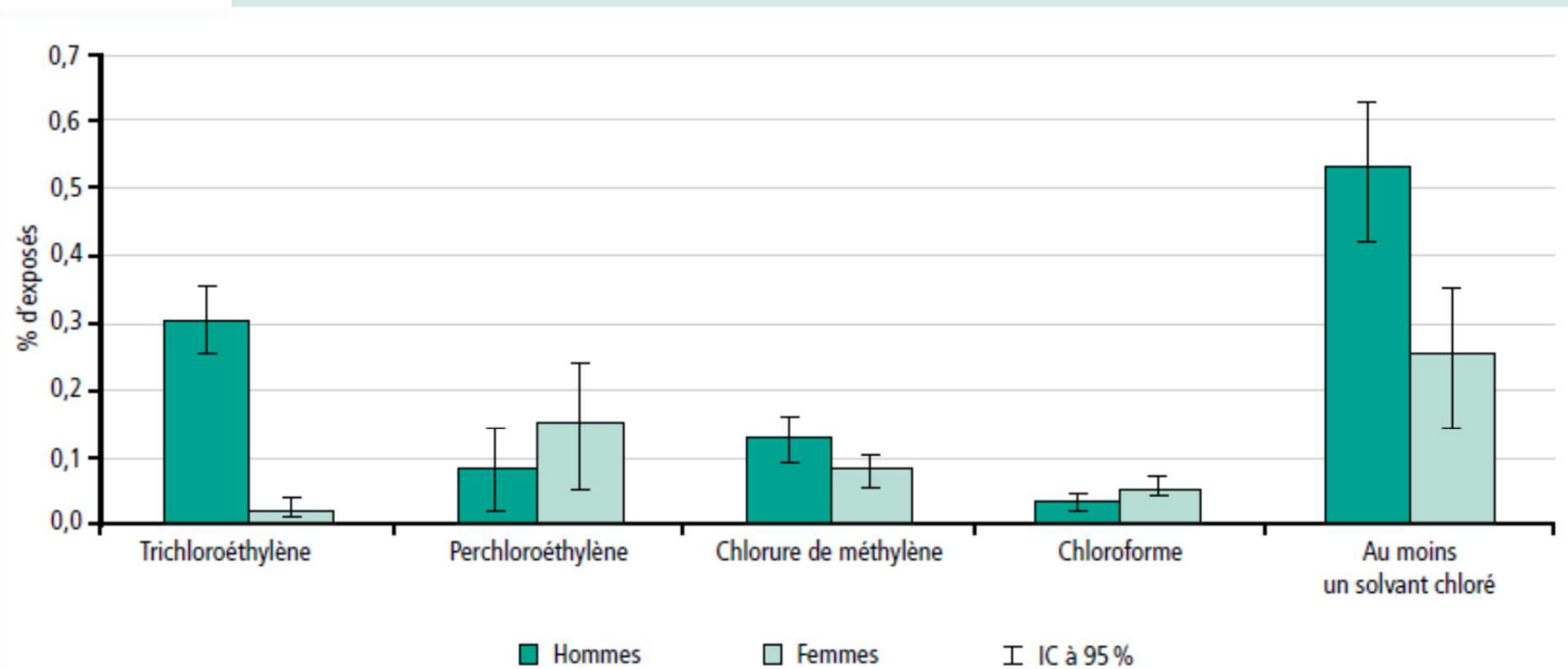
- Utilisés dès le début du XXIème siècle pour leur propriétés « décapantes » et leur excellente « volatilité », ils ont connu un développement spectaculaire à partir des années cinquante dans le domaine du dégraissage notamment grâce à leur **inflammabilité**.
- La consommation de solvants chlorés est en constante diminution depuis une trentaine d'année en raison de nouvelles réglementations visant la préservation de l'**environnement** et de la **santé**.

EXPOSITION AUX SOLVANTS CHLORÉS (INVS 2007)



EXPOSITION AUX SOLVANTS CHLORÉS (INVS 2007)

PRÉVALENCE D'EXPOSITION AUX SOLVANTS CHLORÉS EN 2007 DANS LA POPULATION ACTIVE EN FRANCE



7

Présentation de matrices emplois-expositions à cinq solvants chlorés – INSTITUT DE VEILLE SANITAIRE

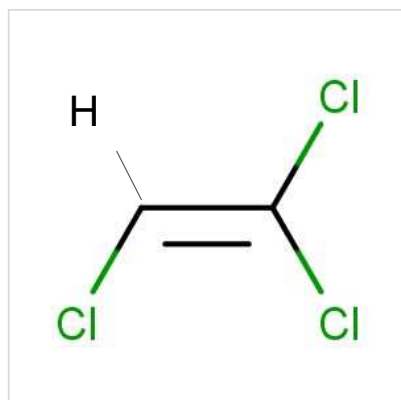
ETUDE DE 4 SOLVANTS CHLORÉS

1. Trichloroethylene
2. Tetrachloroethylene
3. Dichloromethane
4. Chloroforme

1- TRICHLOROETHYLENE - PRESENTATION

Synonymes : Trichloroéthène, Trichlorure d'éthylène

Formule chimique : C₂HCl₃



Numéro CAS : 79-01-6

Valeurs limites d'exposition professionnelle contraignantes

Décret no 2021-434 du 12 avril 2021

VLEP 8h		VLEP court terme		observation
mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	
54,7	10	164,1	30	Peau

Étiquetage CLP :



Danger

- H350 - Peut provoquer le cancer
- H341 - Susceptible d'induire des anomalies génétiques
- H319 - Provoque une sévère irritation des yeux
- H315 - Provoque une irritation cutanée
- H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges
- H412 - Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Carc. 1B
Muta. 2

https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_22

1- TRICHLOROETHYLENE - UTILISATION

- Bon substituant du benzène, très efficace, ininflammable => développement important dans les années 1950 comme produit de dégraissage des métaux (à froid ou à chaud).
- Largement utilisé aussi pour le dégraissage manuel des textiles, le nettoyage des machines et du matériel lors de la mise en oeuvre de peintures, colles, plastiques, caoutchoucs, etc.
- Intermédiaire de synthèse
- Dans les années 1970, suspecté d'être cancérogène, le trichloroéthylène a été en partie remplacé par le **1,1,1-trichloroéthane**, jugé moins toxique, pour les tâches de dégraissage.
- En 1995, suite à une réglementation (environnement) interdisant l'utilisation du 1,1,1-trichloroéthane, le trichloroéthylène a repris sa place en tant que dégraissant, mais à une échelle moindre car classé par le CIRC 2A cette même année.
- Un coup d'arrêt : limitation de son utilisation par l'Europe en 2016 (*soumis à autorisation*).
- *Détecté récemment par les Laboratoires de chimie des CARSAT lors de la dépollution de sol*

1- TRICHLOROETHYLENE - SUBSTITUTION (FAS 1 / INRS)



> mise à jour le 14/10/2019

Fiche d'aide
à la substitution
FAS 0

Présentation des fiches d'aide à la substitution des cancérogènes (FAS)

> La réglementation impose la substitution lorsque cela est techniquement possible.

Quand faut-il utiliser les FAS ?

Lorsqu'un agent chimique cancérogène est utilisé par l'entreprise dans l'activité indiquée dans la fiche d'aide à la substitution.

À qui s'adressent les FAS ?

Les fiches d'aide à la substitution (FAS) sont principalement destinées aux chefs d'entreprises (dont les PME ou TPE), aux chargés de prévention et aux médecins du travail.

À quoi servent les FAS ?

Les fiches d'aide à la substitution indiquent des solutions de substitution techniquement possibles, que cela soit par changement de procédé ou de produit. Elles peuvent orienter l'employeur sur les recherches complémentaires à mener pour adapter la solution de substitution à ses exigences spécifiques. Elles peuvent ainsi permettre à une entreprise de répondre aux exigences de la réglementation en matière de substitution d'un agent cancérogène.

Les fiches sont limitées à des solutions de substitution (produits et/ou procédés) représentant de moindres risques pour la santé des salariés. Elles ne sont pas forcément exhaustives.

Les fiches d'aide à la substitution sont des outils qui participent à la prévention des cancers professionnels.

Comment s'en servir ?

Chaque fiche d'aide à la substitution est établie pour un produit à substituer et un domaine d'activité donné ou une tâche spécifique. Par exemple, la FAS 2 concerne la substitution du perchloroéthylène utilisé dans les activités de Nettoyage à sec, et la FAS 13 concerne la substitution de l'hydroquinone dans les métiers de l'impression lors de la préparation de plaques offset.

Le classement (avéré ou suspecté) du produit à substituer figure dans l'en-tête de chaque FAS. Il

fiche d'aide à la substitution

Liste des fiches d'aide à la substitution des cancérogènes (FAS)

- FAS 0 : Présentation des fiches d'aide à la substitution
- FAS 1 : Trichloroéthylène. Nettoyage, dégraissage
- FAS 2 : Perchloroéthylène. Nettoyage à sec
- FAS 3 : Dichlorométhane. Décapage de façades / graffitis
- FAS 4 : Benzène et dichlorométhane. Extraction d'arômes, de parfums, d'huiles essentielles
- FAS 5 : Formaldéhyde. Usinage des métaux
- FAS 6 : Formaldéhyde. Fabrication de tourteaux pour l'alimentation
- FAS 7 : Trichloroéthylène. Travaux publics (dégoudronnage)
- FAS 8 : Oxydes de chrome VI. Chromage électrolytique de l'acier
- FAS 9 : Fibres céramiques réfractaires. Isolation thermique
- FAS 10 : Formaldéhyde. Désinfection de surfaces
- FAS 11 : Dichlorure de cobalt. Laboratoires (manipulation de dessiccants)
- FAS 12 : Dichromate de potassium. Laboratoires (analyse d'effluents gazeux)
- FAS 13 : Hydroquinone. Métiers de l'impression (préparation des plaques offset)
- FAS 14 : Cadmium. Brasage à l'argent
- FAS 15 : Acétate de plomb. Laboratoires (analyse en sucrerie)
- FAS 16 : Hydrazine. Traitement anticorrosion des chaudières
- FAS 17 : Chromate de plomb. Plasturgie
- FAS 18 : Sulfure de cadmium. Plasturgie, fabrication de compounds
- FAS 19 : Rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb. Plasturgie (fabrication de compounds)
- FAS 20 : Oxyde de thorium. Soudage TIG
- FAS 21 : Béryllium. Fabrication de prothèses dentaires
- FAS 22 : Oxydes de chrome VI. Activité. Chromation de l'aluminium
- FAS 23 : Résine urée-formol. Vitrification des sols en bois
- FAS 24 : Chromate de plomb. Sérigraphie
- FAS 25 : Chromate de plomb. Fabrication de peintures
- FAS 26 : Rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb. Fabrication de peintures
- FAS 27 : Chromate de strontium. Fabrication de peintures
- FAS 28 : Pentachlorophénol. Traitement antifongique préventif du bois
- FAS 29 : Plastifiants aromatiques étiquetables. Fabrication d'élastomères ou de caoutchouc
- FAS 30 : Chromate de zinc. Fabrication et application de peintures anticorrosion
- FAS 31 : Composés du plomb. Plasturgie PVC
- FAS 32 : Formaldéhyde. Analyse de la qualité des eaux douces
- FAS 33 : Phénothaleïne. Laboratoire de chimie
- FAS 34 : Essence sans plomb contenant du benzène. Utilisation d'équipement à moteur thermique
- FAS 35 : Glyphosate, chlorprophame, isoproturon, propyzamide, linuron, chlorotoluron / Désherbage en entretien des espaces verts
- FAS 36 : Acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) / Chromage électrolytique des métaux
- FAS 37 : Noir de carbone / Plasturgie
- FAS 38 : Silice cristalline / Décapage de surfaces

1- TRICHLOROETHYLENE - SUBSTITUTION (FAS 1 / INRS)

Substitution de produit

- **Produits lessiviels** : Utilisés en phase aqueuse, non volatils à température ambiante. Différentes catégories adaptées à chaque type de salissure. Ces produits peuvent être irritants voire corrosifs pour la peau, les yeux ou les voies respiratoires.
- **Solvants non halogénés** : Différentes familles de solvants sont envisageables : alcools, cétones, coupes pétrolières... A utiliser en vase clos ou, à défaut, en enceinte ventilée. Ils présentent **un risque d'incendie/explosion** et une toxicité variable

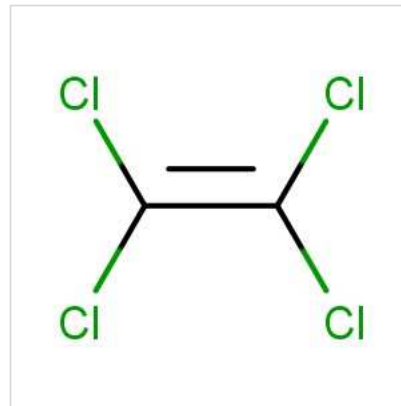
Procédés de substitution

- **Fontaines de biodégradation des graisses** (moyen biologique) avec « bio fluide » contenant des tensio-actifs et des agents biologiques non classés parmi les agents pathogènes.
- Utilisation du **CO2 supercritique** (moyen physique), procédé couteux
- Projection d'une solution **sursaturée de bicarbonate de sodium** dans une enceinte fermée. Irritante pour les yeux.

2- TETRACHLOROETHYLENE - PRESENTATION

Synonymes : Perchloroéthylène, Tétrachloroéthène

Formule chimique : C_2Cl_4



Numéro CAS : 127-18-4

Valeurs limites d'exposition professionnelle contraignantes

Décret no 2021-434 du 12 avril 2021

VLEP 8h		VLEP court terme		observation
mg/m3	ppm	mg/m3	ppm	
138	20	275	40	Peau

Étiquetage CLP :



Danger

H351 - Susceptible de provoquer le cancer

H411 - Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long term

Carc. 2

https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_29

2- TETRACHLOROETHYLENE - UTILISATION

Depuis les années 1950, sa principale utilisation est le **nettoyage à sec des vêtements**. Il reste toujours présent dans ce domaine mais dans des conditions plus strictes d'utilisation (*depuis 2013, restriction dans l'utilisation au sein d'un local contigu à des locaux occupés par des tiers puis interdiction en 2022 dans ce type de local*).

Il a aussi été très utilisé pour le **dégraissage des métaux** ainsi que pour le **nettoyage des machines et du matériel** (*mise en oeuvre de peintures, colles, adhésifs, plastiques, encres, caoutchoucs, etc*). Il peut également être utilisé pour du décapage.

Depuis son classement au CIRC en 1995, son utilisation est plus limitée, en particulier pour le dégraissage des métaux ou le décapage mais sa présence est toujours possible dans ces domaines

=> *Détecté encore à ce jour par les Laboratoires de chimie des CARSAT dans ces applications*

2- TETRACHLOROETHYLENE– SUBSTITUTION (FAS 2 / INRS)

➤ Substitution pour le nettoyage en pressing :

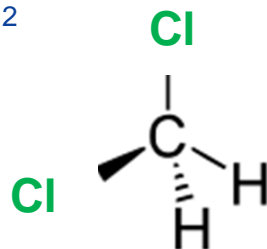
- **Aquanettoyage** : utilisation de produits lessiviels formulés spécifiquement (eau, détergents et additifs). Efficace pour une grande majorité des taches mais des prédétachants restent utiles (*risques spécifiques qu'il est nécessaire de prendre en compte : nocivité, inflammabilité*).
- **Solvants**: De nombreux produits existent sur le marché : hydrocarbures désaromatisés, decaméthylpentasiloxane, dibutoxyméthane, éthers de glycol ou mélanges de ces substances. *Attention toujours à l'évaluation et à la prévention des risques d'incendie et d'explosion. De plus, les connaissances toxicologiques sur ces substances sont souvent parcellaires.*
- **Autres substitutions** : Machine de nettoyage à vapeur, nettoyage à l'aide d'ultrasons ou encore nettoyage au CO2 supercritique

➤ Substitution pour les autres applications : voir substitution Trichloroethylene / Dichlorométhane

3- DICHLOROMETHANE - PRESENTATION

Synonyme : Chlorure de méthylène

Formule chimique : CH₂Cl₂



Étiquetage CLP :



Attention

H351 - Susceptible de provoquer le cancer

Carc. 2

Numéro CAS : 75-09-2

https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_34

Valeurs limites d'exposition professionnelle contraignantes

Décret no 2021-434 du 12 avril 2021

VLEP 8h		VLEP court terme		observation
mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	
178	50	356	100	Peau

3- DICHLOROMETHANE - UTILISATION

- Excellent solvant des esters de cellulose : fabrication de films photographiques et de fibres textiles à base d'acétate de cellulose jusque dans les années 1980-1990.
- Dès les années 1950, **utilisation dans l'industrie chimique et pharmaceutique** car c'est un très bon solvant, facile à évaporer => solvant idéal pour les extractions à basse température de matières altérables par la chaleur (médicaments, huiles comestibles, huiles essentielles, caféine..). Mais des réglementations dans les % résiduels de dichloromethane dans les produits purifiés ont fortement limités son utilisation.
- Sa principale utilisation a été sa forte présence dans les **formulations de décapants de peinture** dont l'utilisation est désormais interdite pour cette utilisation depuis 2012
- Solvant aussi utilisé en métallurgie ou en plasturgie. Certes moins présent dans ces domaines mais toujours ponctuellement détectés (*mesures par le labo de chimie de la Carsat aquitaine - 2019 - exposition allant jusqu'à 198mg/m3*).
- Nombreuses ponctuelles utilisations : en laboratoires, en soudage (anti grattons, phosgène !), etc

3- DICHLOROMETHANE – SUBSTITUTION (FAS 3 / INRS)

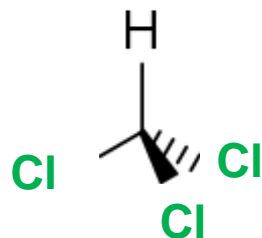
Substitution pour le décapage des peintures

- **Solvants** : solutions contenant des esters dibasiques (adipate, glutarate ou succinate de diméthyle), du diméthylsulfoxyde (DMSO), de l' alcool benzylique, des dérivés du 1,3-dioxolane-2-one (carbonate d'éthylène, carbonate de propylène, carbonate de glycérol...), etc. Ces produits sont généralement peu volatils et non inflammables à température ambiante.
- **Produits aqueux** : solutions d'hydroxyde de potassium ou de sodium (*irritant- corrosif*)
- **Procédés de substitution pour le décapage**
 - Décapage par des granulés de glace ou CO2 : *attention au risque d'anoxie pour l'utilisation de CO2*
 - Sablage et autres projections haute pression : *attention au choix du matériau et aux TMS induits*
 - Décapage thermique : vigilance sur les risques : *brûlure, inhalation des produits dégradés, etc*
 - Décapage Laser : vigilance sur les risques : *lésions oculaires et émission de poussières fines*

4- CHLOROFORME - PRESENTATION

Synonyme : TRICHLOROMETHANE

Formule chimique : CHCl_3



Numéro CAS : 67-66-3

Étiquetage CLP :



Danger

H302 - Nocif en cas d'ingestion

H315 - Provoque une irritation cutanée

H319 - Provoque une sévère irritation des yeux

H331 - Toxique par inhalation

H351 - Susceptible de provoquer le cancer

H361d - Susceptible de nuire au fœtus

H372 - Risque avéré d'effets graves pour les organes

Carc. 2
Repr. 2

Valeurs limites d'exposition professionnelle contraignantes

Décret no 2021-434 du 12 avril 2021

VLEP 8h		observation
mg/m ³	ppm	
10	2	Peau

https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_82

4- CHLOROFORME - UTILISATION

- Il fut utilisé comme anesthésiant jusque dans les années 1950.
- Excellent solvant, il a aussi trouvé des applications comme intermédiaire de synthèse, agent d'extraction, en particulier dans le milieu pharmaceutique et en chimie.
- Il a aussi été utilisé pour la synthèse des fréons.
- Toutefois, classé comme pouvant être cancérogène pour l'homme (groupe 2B) par le Circ dès 1987, puis en 1999, son utilisation a été limitée en milieu industriel.
- Nous pouvons toujours le retrouver ponctuellement dans des utilisations très spécifiques (détectés par les Laboratoires de Chimie des Carsat dans des laboratoires, pour des dégraissages ponctuels, etc)

CONCLUSION ET RAPPEL SUR LA MANIPULATION DES SOLVANTS

Dans tous les procédés ou les situations de travail exposant à des solvants, les mesures de prévention à mettre en place reposent sur les principes généraux de prévention et sur la démarche de prévention des risques chimiques. Après évaluation des risques, les solvants classés et étiquetés dangereux doivent être si possible supprimés ou substitués par des produits ou des procédés présentant moins de risques

=> **SOLVANTS CHLORES = SUBSTITUTION** par d'autres solvants ou procédés

CONCLUSION ET RAPPEL SUR LA MANIPULATION DES SOLVANTS

Dans tous les procédés ou les situations de travail exposant à des solvants, les mesures de prévention à mettre en place reposent sur les principes généraux de prévention et sur la démarche de prévention des risques chimiques. Après évaluation des risques, les solvants classés et étiquetés dangereux doivent être si possible supprimés ou substitués par des produits ou des procédés présentant moins de risques

=> **SOLVANTS CHLORES = SUBSTITUTION par d'autres solvants ou procédés**

Si substitution par un autre solvant => rappel sur l'utilisation des solvants :

- **Lire l'étiquette et lire la fiche des données de sécurité**
- Ne pas transvaser un solvant dans un flacon ayant contenu un autre produit chimique
- Limiter les pertes dues à l'évaporation (fermer les contenants...)
- Effectuer en système clos toute opération qui s'y prête
- Limiter les quantités de solvants entreposées au poste de travail aux quantités nécessaires au travail d'une journée
- Ne jamais se laver les mains avec un solvant
- Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet
- Éviter tout déversement vers l'égout

Merci pour votre attention

Contacts CARSAT : laboratoire@carsat-aquitaine.fr

Responsable du laboratoire : Mme Frédérique BEAUPOIL

Responsable des Analyses : Mme Laetitia GARDERES

Sources de la présentation : INRS, INVS, Laboratoire de Chimie Carsat