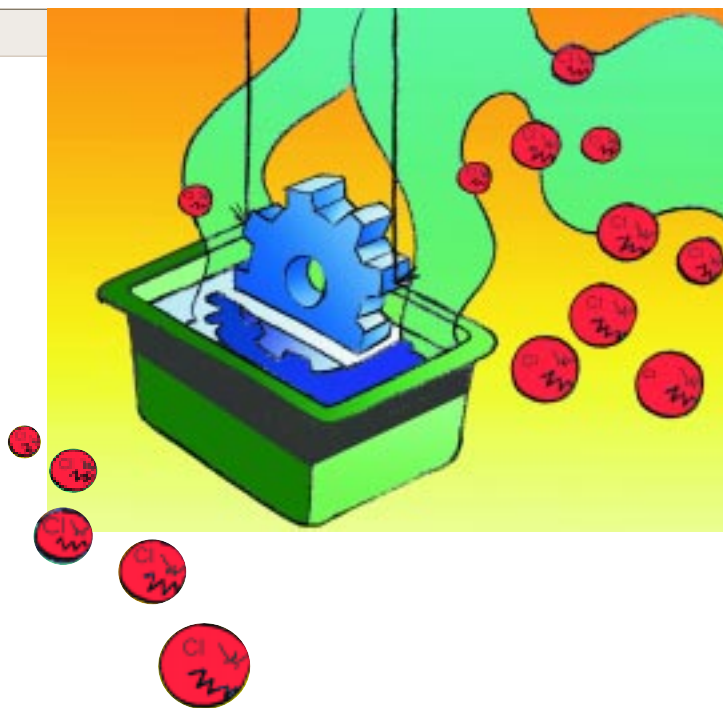


Dégraissage des métaux

Choix des techniques et des produits

Par J.-C. Mahieu et C. Boust - Département RCB

L'arrêt total de la production de certains solvants halogénés tels que le 1,1,1-trichloroéthane (T-111) et le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (CFC-113) qui étaient largement utilisés pour le nettoyage des pièces industrielles en raison de leur ininflammabilité et de leur action modérée sur la santé a imposé aux industriels la recherche de solutions nouvelles. De plus, des réglementations concernant l'environnement et la santé de l'homme au travail, récemment adoptées, augmentent les contraintes imposées aux industriels. Toutes les personnes concernées par la prévention des risques professionnels sont impliquées dans la recherche de solutions pour prendre en compte dans les meilleures conditions ces nouvelles contraintes. Les solutions envisageables peuvent entraîner des modifications importantes au poste de travail nécessitant de réévaluer la nature et le niveau de risque et d'adapter les mesures de prévention.



CETTE FICHE PRATIQUE propose un rappel des techniques et des produits utilisables puis présente les contraintes réglementaires actuelles. Elle propose enfin une démarche de prévention pour faire face à ces mutations importantes et aider les utilisateurs à choisir le produit et la technique de mise en œuvre les plus adaptés à l'opération spécifique de nettoyage à entreprendre.

LES PRODUITS ET LES TECHNIQUES

Pour le dégraissage chimique, il existe une large variété de produits que l'on peut classer en trois familles :

- ▶ les solutions aqueuses,
- ▶ les solvants organiques halogénés,
- ▶ les solvants organiques non halogénés.

Les principales techniques de mise en œuvre sont les suivantes :

- ▶ opération manuelle ou automatique,
- ▶ trempage ou pulvérisation,
- ▶ application à chaud ou à froid.

Pour traiter des pièces de petites dimensions, un procédé mécano-chimique est également applicable. Dans ce type de traitement, les pièces sont agitées au contact d'un abrasif, éventuellement en présence de solutions dégraissantes ou décapantes.

Les solutions aqueuses (ou lessives ou produits lessiviels aqueux)

Il s'agit de mélanges complexes contenant des phosphates, silicates, hydroxydes, agents tensio-actifs en solution dans l'eau. La formulation de ces produits est généralement adaptée à l'opération spécifique à réaliser. Les solutions aqueuses sont efficaces pour une majorité de salissures organiques.

Les deux procédés principaux sont l'immersion ou traitement « au trempé » et l'aspersion.

Dans le cas de l'immersion, les pièces peuvent être accrochées sur un support, placées en vrac dans un panier si elles n'offrent pas de possibilité de rétention (présence de cavités) ou mises dans un tonneau rotatif si elles supportent des chocs légers. Les bains sont fréquemment chauffés entre 50°C et l'ébullition. Cependant, il existe des produits de dégraissage qui travaillent à

basse température. L'immersion a lieu en bain mort ou en bain agité. L'agitation est assurée par différents moyens tels qu'un agitateur mécanique, une pompe de circulation, l'injection d'air comprimé ou l'action des ultrasons.

Dans le cas de l'aspersion, la solution dégraissante est projetée sur les pièces dans des installations fixes telles que des enceintes ou des tunnels sous une pression de 1 à 4 bar, à une température voisine de 60°C. L'aspersion peut se faire également à la lance avec de la lessive seule ou par projection mixte de vapeur et de lessive sous 30 ou 40 bar. Après traitement il est souvent nécessaire de sécher les pièces.

Vis-à-vis de l'environnement, ce mode de dégraissage met en œuvre des volumes importants de bains qu'il est nécessaire de traiter avant rejet.

Les risques pour la santé sont essentiellement liés au caractère caustique ou irritant de ces produits. Le risque est important lors de la manipulation des produits concentrés, en particulier au moment de la préparation des bains où il faut craindre des projections. Les bains à 60°C et plus émettent des aérosols alcalins irritants pour les voies respiratoires.

Les solvants organiques halogénés



Il s'agit d'hydrocarbures comportant un ou plusieurs atomes d'halogènes, principalement de chlore (Cl), de fluor (F) ou de brome (Br).

Les solvants chlorés sont largement utilisés industriellement. Ils sont d'excellents nettoyants pour les huiles et cires minérales et végétales, les goudrons, les polymères... Ils sèchent rapidement et sont ininflammables. Les plus courants, principalement pour les opérations de dégraissage des métaux, étaient, jusqu'à l'application des nouvelles réglementations, les produits suivants :

- ▶ 1,1,1-trichloroéthane (T 111),
- ▶ tétrachloroéthylène (perchloroéthylène),
- ▶ trichloroéthylène,
- ▶ 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (CFC 113),
- ▶ dichlorométhane (chlorure de méthylène).

Leur mise en œuvre s'effectue à froid ou à chaud, au trempé, en phase gazeuse ou en dégraissage mixte (trempé et phase vapeur). Les ultrasons sont également utilisés pour faciliter l'action des solvants.

Il a été mis en évidence, il y a quelques années, que certains solvants halogénés avaient une action destructrice sur la couche d'ozone, ce qui a amené les autorités environnementales des Nations Unies à interdire la production de plusieurs solvants chlorés dont le T111 et le CFC113.

Par ailleurs, les solvants halogénés sont nocifs ou toxiques pour la santé humaine. En cas d'ingestion ou d'exposition par inhalation, aiguë ou chronique, ils peuvent avoir un impact sur le système nerveux et sur des organes comme le foie. Quelques solvants chlorés sont suspectés d'être cancérigènes ou mutagènes.

Les solvants organiques non halogénés

Ces produits agissent par dissolution ou émulsion. Les solvants hydrocarbonés tels le toluène, le xylène, le white-spirit ou le kérosène avaient été progressivement abandonnés au profit des solvants chlorés. Seuls subsistaient le white-spirit et des hydrocarbures lourds à température d'ébullition au moins égale à 200°C et à point d'éclair supérieur à 80°C.

Un retour vers les solvants pétroliers est actuellement amorcé. Ils interviennent le plus souvent dans des compositions en association avec d'autres solvants. Des mélanges d'hydrocarbures et de solvants chlorés sont proposés aux utilisateurs. Des émulsions d'hydrocarbures en milieu aqueux sont également présentées.

Les risques pour l'environnement proviennent de la volatilité de ces solvants dont les vapeurs se retrouvent dans l'atmosphère et réagissent, sous l'effet de la lumière, pour créer de l'ozone et divers composés nocifs. Tous ces polluants présentent

des effets plus ou moins néfastes sur la faune et la flore ainsi que sur la santé humaine.

De nombreux produits de cette catégorie sont inflammables. Le personnel appelé à les manipuler est donc exposé directement à des risques d'incendie et d'explosion. De plus, une exposition aiguë ou chronique aux vapeurs de solvants entraînera des troubles neurotoxiques (atteinte du système nerveux) et psychophysiologiques (insomnie, troubles du comportement...).

LES CONTRAINTES RÉGLEMENTAIRES

La santé des salariés

Tous les solvants ont un effet néfaste sur la santé humaine. Les solvants organiques utilisés industriellement sont, pour la plupart, susceptibles de provoquer des maladies professionnelles et apparaissent dans les tableaux des maladies professionnelles du régime général de la Sécurité sociale. Les tableaux correspondants aux solvants utilisés dans le domaine du dégraissage sont :

- 4 bis** Affections gastro-intestinales provoquées par le benzène, le toluène, les xylènes et tous les produits en renfermant
- 9** Affections provoquées par les dérivés halogénés des hydrocarbures aromatiques
- 12** Affections professionnelles provoquées par les dérivés halogénés de certains hydrocarbures aliphatiques
- 59** Intoxications professionnelles par l'hexane
- 84** Affections engendrées par les solvants organiques liquides à usage professionnel : hydrocarbures liquides aliphatiques, alicycliques, hétérocycliques, aromatiques et leurs mélanges (white-spirit, essences spéciales), dérivés nitrés des hydrocarbures aliphatiques, acétonitrile, alcools, aldéhyde, cétone, esters, éthers dont le tétrahydrofurane, glycols et éthers, diméthylformamide, diméthylsulfoxyde

Des valeurs moyennes de limites d'exposition des salariés sont recommandées pour la prévention des maladies professionnelles. Elles correspondent aux niveaux de concentration de solvant dans l'atmosphère à ne pas dépasser.

Exemples de valeurs limites d'exposition de solvants dans l'air des lieux de travail (VME : valeur moyenne d'exposition : valeur moyenne maximale admissible pour 8 h/j) (VLE : valeur limite d'exposition : valeur maximale mesurée sur 15 minutes)

	Dichlorométhane	Tétrachloroéthylène	Trichloroéthylène	Toluène	Méthyléthyl Cétone (MEC)	Vapeurs Hydrocarbures en C ₆ - C ₁₂
VME ppm	50	50	75	100	200	
VME mg/m ³	180	335	405	375	600	1000 ⁽¹⁾
VLE ppm	100		200	150		
VLE mg/m ³	350		1080	550		

(1) Une valeur d'objectif de 500 mg/m³ est prévue par la circulaire du 12/07/93

La réglementation européenne définit une classification et un étiquetage des produits chimiques dangereux (directive 67/548/CEE) tout en identifiant les produits cancérigènes.

Classification CE des substances cancérigènes

- ▶ **Catégorie 1** : substances que l'on sait être cancérigènes pour l'homme ; phrase de risque R45 « Peut causer le cancer »
- ▶ **Catégorie 2** : substances devant être assimilées à des substances cancérigènes pour l'homme ; phrase de risque R45 « Peut causer le cancer »
- ▶ **Catégorie 3** : substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles mais pour lesquelles les informations disponibles ne permettent pas une évaluation suffisante ; phrase de risque R40 « Peut provoquer des effets irréversibles »

Pour les préparations, il faut tenir compte des concentrations suivantes :

- Si la préparation contient un produit de catégorie 1 ou 2 à une concentration supérieure à 0,1 %, l'étiquette doit porter la phrase de risque R45.
- Si la préparation contient un produit de catégorie 3 à une concentration supérieure à 1 %, l'étiquette doit porter la phrase de risque R40.

Parmi les solvants utilisés en dégraissage, le trichloroéthylène vient d'être classé, par la commission européenne, cancérigène catégorie 2 (R45 « Peut causer le cancer ») et deux autres sont classés en catégorie 3 (R40 « Peut provoquer des effets irréversibles »), il s'agit du dichlorométhane et du perchloroéthylène.

Le décret du 1^{er} février 2001, établissant des règles particulières de prévention des risques cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction, a renforcé les contraintes liées à l'utilisation de ces produits en introduisant notamment une obligation de substitution par un solvant moins dangereux.



L'environnement

Les nouvelles réglementations qui se mettent en place pour la protection de l'environnement visent les objectifs suivants :

- ▶ Protéger la couche d'ozone stratosphérique.
- ▶ Diminuer l'effet de serre.
- ▶ Réduire les polluants photochimiques en particulier l'ozone troposphérique formé à partir des émissions d'oxydes d'azote (NOx) et des composés organiques volatils (COV).

Des accords internationaux [protocole de Montréal (1987) amendé à Londres (1990) puis à Copenhague (1992)] fixent les objectifs de réduction de la production et de l'utilisation des solvants halogénés susceptibles de porter atteinte à la couche d'ozone. Ces accords ont été approuvés par la Communauté européenne. L'action de ces produits est évaluée en fonction d'un facteur appelé potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone (ODP). C'est l'oxyde de chlore qui intervient dans le cycle de décomposition de l'ozone.

De même, de nouvelles règles de réduction de l'émission des composés organiques volatils ont été fixées (protocole de Genève). L'action des COV pour la formation d'ozone troposphérique est appréciée en fonction de la détermination d'un coefficient appelé POCP (Photochemical Ozone Creating Potential).

La réglementation « environnement »

- ▶ Règlement (CE) 2037/2000 relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone.
- ▶ Directive européenne 1999/13/CE relative à la réduction des émissions des composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations.
- ▶ Arrêté du 29 mai 2000 portant modification de 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 soumises à autorisation.

La réglementation concernant les produits qui appauvrissent la couche d'ozone a abouti, notamment, à l'interdiction de produire, d'importer et d'utiliser certains solvants halogénés (voir le tableau ci-dessous).

Calendrier de réduction de la production des produits portant atteinte à la couche d'ozone suivant le règlement CE 2037/2000

	Arrêt de la production	Arrêt d'utilisation
Tétrachlorure de carbone	1 ^{er} janvier 1995	2000
CFC 113	1 ^{er} janvier 1995	2000
1,1,1-trichloroéthane	1 ^{er} janvier 1996	2000
Hydrobromofluorocarbures	1 ^{er} janvier 1996	2000
HCFC tel que le 141b	réduction entre 2008 et 2025	01/01/2002 (en tant que solvant)

De plus, la directive européenne 1999/13/CE⁽¹⁾ relative à l'environnement impose de nouvelles contraintes concernant les rejets atmosphériques. On peut noter, par exemple, l'obligation de respecter une concentration limite de composés organiques volatils (COV) dans les rejets atmosphériques qui sera de 20 mg/m³ à partir

de 0,1 kg/h de rejet atmosphérique pour les solvants halogénés étiquetés R40 (cas du chlorure de méthylène et du perchloroéthylène). Il n'est pas certain que toutes les machines actuellement disponibles sur le marché puissent satisfaire à cette prescription relative à l'environnement.

(1) Cette directive a été transposée en droit français par l'arrêté du 29/05/2000 pour les installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation. La transposition de la directive pour les installations soumises à déclaration est en cours.

ÉVOLUTION DES PRODUITS ET DES MACHINES

Les produits



Les solutions aqueuses : il est possible de travailler à des températures plus basses avec des produits moins agressifs (au voisinage de la neutralité) en raison de l'amélioration des performances de certaines compositions tensio-actives. Des techniques d'ultrafiltration permettent de récupérer une partie des lessives et de séparer les huiles. L'osmose inverse appliquée aux bains de rinçage permet de récupérer de l'eau purifiée utilisée pour maintenir la concentration des bains et compenser l'évaporation.

Les solvants organiques halogénés : leur emploi pour le dégraissage à froid nécessite l'installation d'un dispositif de ventilation efficace afin de maintenir la salubrité de l'air au poste de travail. Leur emploi en machine impose d'utiliser une machine parfaitement conçue pour émettre le moins de vapeur possible à l'atmosphère. Les machines de type fermé sont recommandées et il faut proscrire l'utilisation de fontaine pour usage à froid.

De nouvelles substances apparaissent sur le marché pour pallier les restrictions grandissantes (exemple des HFE : hydrofluoroéther). Ces produits sont ininflammables mais leur pouvoir solvant est généralement faible.

Les solvants organiques non halogénés : on assiste à un retour des solvants pétroliers mais leurs caractéristiques d'inflammabilité en font des produits dangereux à utiliser. Certains fournisseurs proposent donc des mélanges de solvants constitués sur la base de coupes pétrolières qui incorporent des solvants halogénés avec d'autres familles de produits tels que les éthers de glycol. La présence de solvant halogéné dans un mélange permet d'augmenter fortement le point d'éclair apparent. On parle alors de « point éclair masqué » et il y a risque de formation d'une atmosphère explosive lorsque le mélange s'appauvrit en solvant halogéné au cours de l'utilisation. Les produits ayant cette caractéristique seront identifiés par la phrase de risque R30 « Peut devenir facilement inflammable pendant l'utilisation ».

Les solvants autres que les solvants pétroliers : ce sont des produits tels que les terpènes, les éthers de glycol... Tous ces produits sont visés par le tableau de maladies professionnelles n° 84 relatif aux affections engendrées par les solvants organiques. Les terpènes sont de plus visés par le tableau n° 65 relatif aux lésions eczématiforme de mécanisme allergique. Les éthers de glycol sont peu volatils mais agissent sur l'organisme par pénétration percutanée et certains d'entre eux ont des effets toxiques sur l'homme.

Les machines

Les machines mettant en œuvre ces différentes familles de produits ont également évolué. Les fabricants développent de plus en plus des machines complètement fermées pendant la phase de traitement. Pour les solvants la condensation peut se faire à basse température (jusqu'à -40°C) à l'aide d'un groupe frigorifique.

Normes européennes pour les machines de nettoyage

Le groupe de travail n°1 du Comité technique 271 du CEN est en train d'élaborer des normes de sécurité concernant les machines utilisées pour les opérations de nettoyage des pièces industrielles en application de la directive européenne sur la sécurité des machines (CEE/89/392).

Le projet de norme est divisé en quatre parties :

- Pr EN 12921-1** - Exigences générales
- Pr EN 12921-2** - Machines utilisant des solutions aqueuses
- Pr EN 12921-3** - Machines utilisant des solvants inflammables
- Pr EN 12921-4** - Machines utilisant des solvants halogénés



DÉMARCHE DE PRÉVENTION

Généralités

Il faut considérer que l'opération de dégraissage est une opération spécifique qui fait intervenir de nombreux paramètres tels que :

- ▶ la nature des pièces,
- ▶ le type de salissure,
- ▶ le degré de salissure,
- ▶ la qualité du nettoyage souhaité,
- ▶ le nombre de pièces à traiter,
- ▶ les caractéristiques du poste de travail qu'il est possible d'installer.

Pour toute nouvelle opération de dégraissage ou lorsqu'un changement du procédé ou du produit est envisagé, il est nécessaire d'étudier l'ensemble des caractéristiques de l'opération à effectuer de façon à prendre en compte tous les paramètres qui interviennent. Il faut simultanément s'interroger sur les moyens de mise en œuvre possibles et sur le produit utilisable.

Il convient de suivre les principes suivants :

▶ Il ne faut pas chercher systématiquement à remplacer un produit par un autre mais il faut au préalable analyser l'opération à effectuer pour orienter le choix du produit et de la technique associée.

▶ L'emploi d'un produit doit être examiné en liaison avec le mode de mise en œuvre de façon à intégrer l'ensemble des risques pour déterminer les mesures de prévention adaptées (choix des machines, type d'équipement complémentaire, aménagement du poste de travail).

▶ Il convient de privilégier le travail en machine dès que les conditions le permettent, en particulier dès que la série de pièces à traiter est suffisamment importante.

▶ Le choix de la famille de produit doit s'effectuer en suivant les conseils indiqués ci-après :

— Lorsque les conditions techniques le permettent, il faut choisir les solutions aqueuses. Dans la mesure du possible, il convient de choisir les produits les moins agressifs (compositions détergentes neutres ou faiblement alcalines) et les températures des bains les plus basses.

— Si les solutions aqueuses ne sont pas utilisables, on peut opter pour les solvants halogénés autorisés à condition d'utiliser des machines fermées maîtrisant efficacement les émissions. Le choix se portera toujours sur les produits les moins nocifs.

— L'utilisation de solvants inflammables peut être envisagée si le risque incendie/explosion est parfaitement maîtrisé (installations et équipements particuliers). Il faut choisir un solvant ayant un point d'éclair le plus élevé possible (supérieur à 55°C) et dont la valeur limite d'exposition est la plus élevée possible. Le recours à des solvants dont le point d'éclair est inférieur à 55°C pour une application de dégraissage des métaux doit être exceptionnel. De plus, la toxicité des solvants doit être correctement évaluée. Cette toxicité peut, en effet, être différente à l'intérieur d'une même famille de produits (cas des éthers de glycol).

— *Guide de choix et d'utilisation des solvants et dégraissants industriels.* Centre technique des industries mécaniques (CETIM), Aérospatiale, Senlis, 1998.

— *Les maladies professionnelles. Aide-mémoire juridique 19.* TJ 19, INRS, Paris, 2000.

— *Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses.* Guide de classification et d'étiquetage. ND 1961, INRS, Paris, 1998.

— *Valeurs limites d'exposition professionnelles aux agents chimiques en France.* ND 2098, INRS, Paris, 1999.

— *Les incidences de la directive COV sur la prévention.* Travail et sécurité, septembre 1998, INRS, Paris, pp. 36 à 39.

— *Solvants de dégraissage, critères de choix et mesures de prévention.* ED 95, INRS, Paris, 2001.

Dégraissage en machine

Tous les dispositifs nécessaires pour empêcher l'exposition du personnel aux vapeurs de solvants doivent être pris en compte. Dans ce cadre, l'utilisation de machines fermées, équipées de systèmes de condensation fonctionnant avec des groupes frigorifiques se révèle être une solution dans de nombreux cas, en particulier lors de l'utilisation de solvants halogénés.

De plus, pour satisfaire aux exigences environnementales, tous les événements vers l'extérieur peuvent être équipés de traitement des vapeurs résiduelles (utilisation de filtre à charbon actif, par exemple). L'émission au poste de travail et à l'extérieur est ainsi faible.

Pour l'utilisation de solvants organiques non halogénés, le choix de la machine et des équipements annexes doit être étudié avec soin (se reporter à l'ouvrage INRS ED 723 pour l'installation électrique). Il faut privilégier les machines automatiques qui permettent d'éloigner l'opérateur de la source d'émission. L'alimentation automatique des pièces est également préférable.

Pour les installations fonctionnant à froid ou à température relativement basse, la condensation des vapeurs n'est pas réalisable. Il faut que les installations soient munies de capots les plus enveloppants possibles et de couvercles.

Dans tous les cas, le coût du traitement des effluents liquides et gazeux doit être correctement évalué.

Dégraissage manuel

Il convient, avant tout, d'examiner avec soin si l'emploi d'un solvant est indispensable.

En effet, pour un nettoyage courant ne nécessitant pas une qualité de dégraissage particulière, la projection, à chaud ou à froid, d'une solution détergente neutre convient dans un grand nombre de cas.

Pour les petites pièces nettoyées par trempage dans un bac de petite dimension ou à l'aide d'un pinceau ou d'un chiffon, il faut choisir un solvant peu toxique et peu inflammable.

L'aménagement correct du poste de travail est primordial pour minimiser l'émission de vapeur et le contact cutané. Il faut l'équiper d'un dispo-

sitif de captage des vapeurs enveloppant ou d'un dossier aspirant. Il faut aussi équiper l'installation des accessoires adaptés (paniers, pinces, etc.) pour éviter le contact direct des pièces avec la main de l'opérateur.

Des machines fermées, type « boîte à gants », permettant le dégraissage manuel des pièces, commencent à apparaître sur le marché.

CONCLUSION

Quelque soit la solution choisie, il faut se renseigner sur la composition du produit en consultant sa fiche de données de sécurité qui doit être correctement renseignée (la fiche de données de sécurité doit comporter 16 rubriques). Le médecin du travail doit être consulté lors du choix d'un nouveau solvant ou d'une nouvelle technique de dégraissage.

D'une façon générale, les mesures de prévention du risque chimique à appliquer doivent se référer au code du travail qui précise les points suivants :

- ▶ connaissance des produits à l'aide des fiches de données de sécurité,
- ▶ assainissement de l'air et entretien des dispositifs de ventilation,
- ▶ vérification des valeurs limites d'exposition,
- ▶ fourniture de protection individuelle,
- ▶ signalisation et information du personnel.

Il convient de privilégier le travail en appareillage clos de façon à limiter l'exposition du personnel et l'inhalation de substances dangereuses.

Les mesures de prévention doivent s'appliquer intégralement sans oublier les opérations telles que le traitement des effluents et des déchets.



AUTEURS

J.-C. MAHIEU ET C. BOUST - DÉPARTEMENT RCB

ONT COLLABORÉ À CETTE FICHE

pour la RÉALISATION : ATELIER F. CAUSSE

CONTACTS

SERVICE PRÉVENTION DE VOTRE CRAM : s'adresser aux personnes chargées de la conception des lieux de travail.
INRS : tél. 01 40 44 30 00, Internet : www.inrs.fr