

DÉGRAISSAGE

des

Métaux

Mai 2007

Un renforcement de la réglementation

L'évolution de la réglementation internationale, Protocole de Montréal et Directive Européenne "substances dangereuses", conduit les industriels à devoir chercher des produits de substitution à deux solvants de dégraissage largement utilisés, le trichloroéthylène et le HCFC 141b (monochlorotrifluoroéthane)

- Pour le trichloroéthylène, du fait de son classement cancérogène, la substitution est la mesure prioritaire d'après le décret n°2001-97.

- Pour le HCFC 141b, du fait de l'arrêt de son utilisation depuis début 2002.

Par ailleurs, il est établi une limitation des émissions de solvants dans le secteur du nettoyage de surfaces. (cf tableau p.4)



Les critères de choix d'un solvant de dégraissage

Le solvant de substitution doit être moins toxique pour l'homme et l'environnement et offrir les qualités techniques requises, quitte à adapter l'environnement de travail en conséquence (risque incendie), voire changer radicalement de procédé. Pour chaque entreprise, il s'agira d'une démarche particulière. Ce document présente en pages 2 et 3 un comparatif de différents solvants selon différents critères :

- **Les performances techniques** : pouvoir solvant (indice Kauri butanol, indice d'évaporation) ;
- **Les risques pour la santé** : par voie cutanée, respiratoire et digestive. Suivant les informations de l'étiquetage (pictogrammes et phrases de risque), les valeurs limites d'exposition ainsi que la pression de vapeur.
- **Le risque incendie** : lié à la température de point d'éclair.
- **L'environnement** : suivant les valeurs limites d'émission à la cheminée et les valeurs d'émission diffuse pour la plupart des solvants (cf tableau p.4).

Pouvoir solvant (IKB)

Indice Kauri-butanol (IKB) : Méthode représentative uniquement pour les salissures de type gommes, caoutchouc, résines. Plus l'IKB est important, meilleur est le pouvoir solvant du produit.

Séchage

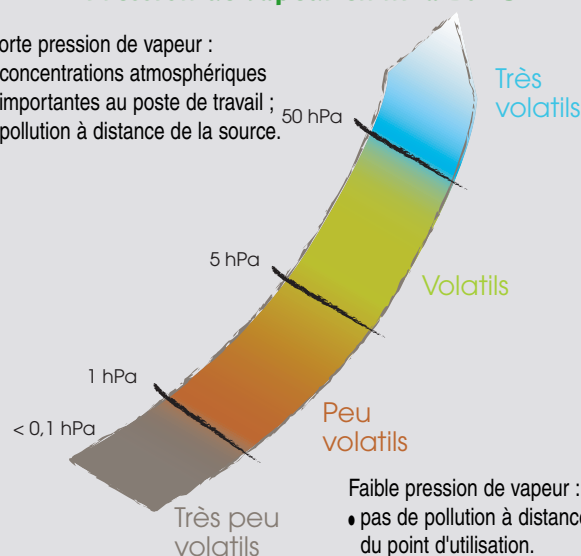
le		lab
éther éthylique		acétate de butyle
15	Séchage lent > 30 min	0,2
	Séchage moyen 1 min à 30 min	
3	Séchage rapide < 1 min	1

Indices d'évaporation : déterminé par rapport à la vitesse de séchage comparée à celle de l'éther éthylique (le) ou à l'acétate de butyle (lab).

Pression de vapeur en hPa à 20 °C

Forte pression de vapeur :

- concentrations atmosphériques importantes au poste de travail ;
- pollution à distance de la source.



Faible pression de vapeur :
• pas de pollution à distance du point d'utilisation.

Point d'éclair (Pe) : Température minimale à laquelle, dans des conditions d'essais spécifiées, un liquide émet des vapeurs en quantités telles, qu'il en résulte un mélange air/vapeur inflammable.

VME : Valeur limite moyenne d'exposition sur une durée de travail de 8 heures.

VLE : Valeur limite d'exposition à court terme sur une durée maximale de 15 minutes.

COMPARATIF DES SOLVANTS DE DÉGRAISSAGE

SOLVANTS OXYGÉNÉS

Substance	Étiquetage	Pouvoir solvant	Séchage	Volatilité	Valeurs limites VME mg/m ³	Point d'éclair
Ethers de glycol						
Ether méthylique du propylène glycol CAS 107-98-2	R10	Élevé	Long I _e : 25	Volatil 12 hPa à 20 °C	VME = 375 VLE = 563	32 °C
Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle CAS 108-65-6	Xi, Irritant R10 R36	Élevé	Long I _e : 34	Peu volatil 5 hPa à 20 °C	VME = 275 VLE = 550	45 °C
Ether monobutylique du propylène glycol CAS 29387-86-8	Xi, Irritant R36/38	Élevé	Long	Peu volatil 1 hPa à 20 °C		62 °C
Méthoxy-3-méthyl-3-butanol-1 CAS 56539-66-3	Xn, Nocif R20/21/22 R36/37/38	Élevé	Long I _{lab} : 0,007	Peu volatil		71 °C
Di(propylèneglycol) méthyléther CAS 34590-94-8		Élevé	Long	Très peu volatil 0,8 hPa à 25 °C	VME = 308	79 °C
Di(propylèneglycol) propyléther CAS 29911-27-1	Xi, Irritant R36	Élevé	Long	Très peu volatil 0,1 hPa à 20 °C		88 °C

- Adaptés à tous les métaux sauf le zinc, le cadmium et leurs alliages. Utilisation à froid ou à chaud en machine. Il est nécessaire que la température de dégraissage soit inférieure d'au moins 30 °C par rapport au point d'éclair.

- Ils peuvent être mélangés soit entre eux, soit avec des hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques afin d'accentuer leur pouvoir solvant.

- Famille de produits plutôt adaptée pour les opérations de nettoyage dans l'électronique.

Esters						
Acétate d'éthyle CAS 141-78-6	F, facilement Inflammable R11 Xi, Irritant R36, R66, R67	Élevé	Rapide I _e : 2,9	Très volatil 97 hPa à 20 °C	1400	-4,4 °C
Acétate de n-butyle CAS 123-86-4	R10, R66, R67	Élevé	Moyen I _e : 14	Volatil 12 hPa à 20 °C	VME = 710 VLE = 940	22 °C
Lactate d'éthyle ⁽¹⁾ CAS 97-64-3	Xi, Irritant R10, R37, R41	Élevé	Moyen I _{lab} : 0,22	Peu volatil 2,2 hPa à 20 °C	VME = 25* VLE = 50*	46 °C
Diesters ⁽²⁾ CAS 106-65-0 CAS 1119-40-0 CAS 627-93-0	Xi, Irritant R36/37/38	Élevé	Lent	Très peu volatil 0,3 hPa à 20 °C	VME = 30*	100 °C

- Adaptés à tous les métaux sauf le zinc, le cadmium, le plomb et leurs alliages. Utilisation uniquement à froid (mis à part les diesters qui peuvent être utilisés à une température inférieure à 30 °C du point d'éclair).

(1) Hydrolyse du lactate d'éthyle pouvant générer un acide organique incompatible avec le plomb, le magnésium, le zinc et le cadmium.

* Suède

(2) Composés d'un mélange de succinate, de glutarate et d'adipate de diméthyle.

* Suède

Cétones						
Acétone CAS 67-64-1	F, facilement Inflammable R11 Xi, Irritant R36, R66, R67	Élevé	Rapide I _e : 1,9	Très volatil 247 hPa à 20 °C	1210	-18 °C
Méthyléthylcétone CAS 78-93-3	F, facilement Inflammable R11 Xi, Irritant R36, R66, R67	Élevé	Rapide I _e : 2,7	Très volatil 133 hPa à 20 °C	VME = 600 VLE = 900	-9 °C
Diacétone alcool CAS 123-42-2	Xi, Irritant R36	Élevé	Rapide I _{lab} : 60	Peu volatil 1,6 hPa à 25 °C	240	58 °C

Adaptés à tous les métaux sauf le zinc, le cadmium, l'aluminium et leurs alliages. Utilisation uniquement à froid.

Incompatibilité des cétones avec les oxydants forts tels que les chromates.

Alcools						
Ethanol CAS 64-17-5	F, facilement Inflammable R11	Moyen	Moyen I _e : 8,3	Très volatil 59 hPa à 20 °C	VME = 1900 VLE = 9500	13 °C
Isopropanol CAS 67-63-0	F, facilement Inflammable R11 Xi, Irritant R36, R67	Moyen	Long I _e : 21	Volatil 44 hPa à 20 °C	VME = 350* VLE = 980	18 °C

- Adaptés à tous les métaux. Utilisation uniquement à froid.

- Utilisés comme additifs dans d'autres solvants pour accentuer les pouvoirs solvants et séchants.

(1) Valeur américaine de l'ACGIH qui sera prochainement abaissée à 500 mg/m³.

* Suède

HYDROCARBURES

Substance	Étiquetage	Pouvoir solvant	Séchage	Volatilité	Valeurs limites VME mg/m ³	Point d'éclair
Hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques (paraffiniques et iso paraffiniques)						
Distillats légers hydrotraités CAS 64742-47-8	Xn, Nocif R10, R65	Moyen IKB : 31 si utilisé pur	Long I _e : 40 à 200	Peu volatil 0,7 à 3 hPa à 20 °C	VME = 500 VLE = 1500	Pe compris entre 41 et 66 °C.
Naphta léger hydrotraité CAS 64742-49-0						
Naphta lourd alkylation CAS 64741-65-7						
Naphta lourd hydrotraité CAS 64742-48-9						

Utilisés soit purs, soit avec des solvants oxygénés (alcools, éthers de glycol) pour augmenter le pouvoir solvant

- Utilisation à froid ou à chaud en machine et adaptés à tous les métaux sauf le zinc, le cadmium et leurs alliages

- Il est nécessaire que la température de dégraissage soit inférieure d'au moins 30 °C par rapport au point d'éclair.

En cas d'oxydation lente de ces hydrocarbures, formation d'acides incompatibles avec le plomb, le magnésium, le zinc, le cadmium et leurs alliages.

Hydrocarbures terpéniques						
Dipentène (d-limonène et l-limonène) CAS 138-86-3	Xi, Irritant R10, R38 R43, R50/53	Élevé IKB : 60	Long I _{lab} : 0,2	Peu volatil 2,8 hPa à 20 °C	VME = 150* VLE = 300	Pe compris entre 44 et 49 °C.

Adaptés à tous les métaux sauf le zinc, l'aluminium et leurs alliages. Utilisation à froid ou à chaud en machine.

* Suède

Hydrocarbures aromatiques						
Toluène CAS 108-88-3	Xn, Nocif R11, R20	Élevé IKB : 94	Moyen I _e : 6,1	Volatil 30 hPa à 20 °C	VME = 192* VLE = 384*	4 °C
Xylènes CAS 1330-20-7	Xn, Nocif R10, R38 R20/21	Élevé IKB : 83	Long I _e : 13,5	Volatil 10 hPa à 20 °C	VME = 221 VLE = 442	27 °C

Adaptés à tous les métaux. Utilisation à froid

* Union Européenne

AUTRES

Substance	Étiquetage	Pouvoir solvant	Séchage	Volatilité	Valeurs limites VME mg/m ³	Point d'éclair
Hydrofluorocarbones ou hydrofluoroalcanes (HFA) : Décafluoropentane (CAS 138495-42-8)		Faible si utilisé pur	Rapide	Très volatil 300 hPa à 615 hPa à 20 °C	2100	Aucun
Hydrofluorocarbones éther (HFE) : Mélange d'éther de méthyle et de perfluoroisobutyle (CAS 163702-08-7) et d'éther de méthyle et de perfluorobutyle (CAS 163702-07-6)		Faible si utilisé pur	Rapide	Très volatil 230 hPa à 600 hPa à 20 °C	7600	Aucun

Utilisés soit purs, soit avec des alcools ou des halogénés

L'étiquetage peut être lié à la substance mélangée. Exemple : mélangé avec du trans 1,2 dichloroéthylène, l'étiquetage de la préparation est Xn, nocif associé aux phrases R20 et R52/53. Les mélanges sont souvent associés à la phrase R30. Adaptés à tous les métaux. Utilisation à chaud en machine. Attention, le mélange initialement ininflammable peut devenir inflammable en cas d'évaporation du décafluoropentane ou de l'hydrofluoroéther (point d'éclair masqué). Utilisés pour le nettoyage de composants électroniques (exemple : circuits imprimés comportant des composants sensibles).

NOUVELLES TECHNIQUES DE DÉGRAISSAGE

Hormis les solvants, les solutions lessiviellles (aspect non développé dans ce document) sont utilisées fréquemment pour le dégraissage des métaux. De nouvelles techniques sont maintenant disponibles :

Utilisation d'un " biofluide "

Ces fluides, non étiquetables, contiennent des agents biologiques non pathogènes avec des tensio-actifs. Ils sont utilisés en fontaine à moins de 40 °C.

Cette technique convient au dégraissage manuel des huiles et des graisses. Le remplacement régulier des filtres enzymatiques est nécessaire.

Dioxyde de carbone supercritique (CO₂)

Pour le nettoyage, le CO₂ est comprimé à plus de 73 bars et chauffé à plus de 31 °C. Il est ensuite détendu à l'état gazeux et recyclé. Cette technique convient pour les lubrifiants pétroliers, son pouvoir solvant limité pouvant être compensé par un cosolvant (alcool, eau, perfluoroéther) ou par des ultrasons. Elle est adaptée pour la connectique ou la micromécanique. Procédé plutôt coûteux.

C O N D I T I O N S D ' U T I L I S A T I O N D E S S O L V A N T S

Procédés	Mode de travail	Agitation	Séchage	Observation
À froid (solvants inflammables)				
Manuels	Immersion/Pinceau Chiffon/En fontaine	Manuelle	Enceinte fermée Soufflage basse pression	Captage des vapeurs à la source
Systèmes ouverts et fermés	Immersion/Circulation Aspersion	Rotation/Montée et baisse Ultrasons	Enceinte fermée Soufflage basse pression	Captage des vapeurs à la source
À chaud (solvants difficilement inflammables)				
Machines semi-ouvertes	Immersion/Phase vapeur	Rotation/Montée et baisse Ultrasons	Évaporation en zone froide	Note : ces machines devront satisfaire aux projets de normes européennes PrEN12921-1 à PrEN12921-4
Machines semi-ouvertes capotées	Immersion/Phase vapeur	Rotation/Montée et baisse Ultrasons	Évaporation en zone froide	
Machines à enceintes fermées étanches ou non	Immersion/Aspersion Phase vapeur	Rotation/Montée et baisse Ultrasons	Par circulation d'eau ou sous vide	

SEUILS DE CONSOMMATION ET LIMITES D'ÉMISSION DES SOLVANTS UTILISÉS DANS LE NETTOYAGE DE SURFACE

Directive 1999/13/CE du 11 mars 1999 et arrêté du 2 février 1998 modifié par l'arrêté du 2 mai 2002

Nettoyage de surface	Seuil de consommation de solvant	Valeurs limites d'émission	Valeurs d'émission diffuse ⁽³⁾
solvants utilisés	(en tonnes/an)	des gaz résiduaires ⁽¹⁾ (en mgC/Nm ³ ⁽²⁾)	(en % de la quantité de solvant utilisée)
Avec substances R45, R46, R49, R60, R61	1-5 >5	2 ⁽⁴⁾ 2 ⁽⁴⁾	15 10
Avec substances halogénées R40	1-5 >5	20 ⁽⁴⁾ 20 ⁽⁴⁾	15 10
Autres solvants	2-10 >10	75 75	20 15

(1) "gaz résiduaires" : Rejet gazeux final contenant des COV dans l'air par une cheminée ou d'autres équipements de réduction.

(2) mgC/Nm³ : Concentration en mg/m³ dans des conditions normales, exprimée en carbone total.

(3) "émission diffuse" : Toute émission, qui n'a pas lieu sous la forme de gaz résiduaire, de composés organiques volatils dans l'air, le sol et l'eau ainsi que de solvants contenus dans les produits. Ce terme couvre ainsi les émissions non captées qui sont libérées dans l'environnement extérieur par les fenêtres, les portes, les événements ou des ouvertures similaires.

(4) Les valeurs limites imposées pour ces substances se rapportent à la somme massique des différents composés (donc en mg/m³) et non en carbone, sont donc plus contraignantes.

La valeur de 2 mg/m³ est fixée si le flux rejeté est supérieur à 0,01 kg/h pour les substances classées R45, R46, R49, R60, R61.

La valeur de 20 mg/m³ est fixée si le flux rejeté est supérieur à 0,1 kg/h pour les substances classées R40.

ÉTIQUETAGE DES SUBSTANCES ET PRÉPARATIONS DANGEREUSES

phrases de risques

R10 : Inflammable	R45 : Peut causer le cancer
R11 : Facilement inflammable	R46 : Peut causer des altérations génétiques héréditaires
R20 : Nocif par inhalation	R49 : Peut causer le cancer par inhalation
R20/21 : Nocif par inhalation et contact avec la peau	R50/53 : Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement
R20/21/22 : Nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion	R52/53 : Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
R30 : Peut devenir facilement inflammable pendant l'utilisation	R60 : Peut altérer la fertilité
R36 : Irritant pour les yeux	R61 : Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant
R37 : Irritant pour les voies respiratoires	R65 : Peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion
R38 : Irritant pour la peau	R66 : L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau
R36/38 : Irritant pour les yeux et la peau	R67 : L'inhalation des vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges
R36/37/38 : Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau	
R40 : Effet cancérigène suspecté, preuves insuffisantes	
R41 : Risques de lésions oculaires graves	
R43 : Son contact avec la peau peut entraîner une sensibilisation	