

Substances chimiques et agents biologiques

Bilans de connaissances

RAPPORT B-079



La substitution des solvants par les esters méthyliques d'acides gras d'huiles végétales

Fatim B. Diallo
Denis Bégin
Michel Gérin



Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

NOS RECHERCHES

travaillent pour vous !

Mission

Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes.

Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.

Assurer la diffusion des connaissances, jouer un rôle de référence scientifique et d'expert.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission de la santé et de la sécurité du travail.

Pour en savoir plus

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour. De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement. www.irsst.qc.ca

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine Prévention au travail, publié conjointement par l'Institut et la CSST. Abonnement : 1-877-221-7046

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales
2010
ISBN : 978-2-89631-486-7 (version imprimée)
ISBN : 978-2-89631-487-4 (PDF)
ISSN : 0846-3069

IRSST - Direction des communications
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : 514 288-1551
Télécopieur : 514 288-7636
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
août 2010

Substances chimiques et agents biologiques

Bilans de connaissances

■ RAPPORT B-079

La substitution des solvants par les esters méthyliques d'acides gras d'huiles végétales

Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document. En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information.

Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle.

*Fatim B. Diallo, M.Sc.
Denis Bégin, chimiste, M.Sc.
Michel Gérin, chimiste, Ph.D.*

*Département de santé environnementale et santé au travail,
Université de Montréal*

Cliquez recherche
www.irsst.qc.ca



Cette publication est disponible
en version PDF
sur le site Web de l'IRSST.

CONFORMÉMENT AUX POLITIQUES DE L'IRSST

Les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document
ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

SOMMAIRE

Les esters méthyliques d'acides gras (EMAG) faisant l'objet de ce rapport sont le soyate de méthyle, le canolate de méthyle et le cocoate de méthyle, dérivés chimiquement des huiles de soja, de canola et de coco. Ces trois EMAG sont en fait des mélanges de divers EMAG spécifiques en proportions variables, dont les plus abondants sont l'oléate de méthyle, le linoléate de méthyle et le laurate de méthyle. Les EMAG sont des liquides très peu volatils, insolubles dans l'eau, de viscosité plus élevée que les solvants traditionnels, mais de tension superficielle et de pouvoir dissolvant comparables. Ils sont de plus en plus proposés et implantés pour le remplacement de divers solvants toxiques ou nuisibles à l'environnement, notamment pour le nettoyage de pièces métalliques, de presses d'imprimerie offset et d'écrans sérigraphiques, comme composants d'encres d'imprimerie offset, comme agents de démoulage du béton et comme fluidifiants pour le bitume. L'utilisation majeure des EMAG comme biocarburants, généralement mélangés au diesel, n'est pas traitée dans ce rapport. En tant que solvants les EMAGS sont utilisés purs ou fréquemment sous forme d'émulsions aqueuses ou de mélanges avec d'autres solvants. Leur utilisation peut impliquer des changements dans les équipements (p. ex. fontaines de dégraissage, pulvérisations) et les méthodes de travail (p. ex. rinçage des pièces nettoyées, gestion des chiffons usés). Le potentiel d'inhalation est très faible à moins de puvérisation ou de chauffage. Il existe peu de données toxicologiques publiées sur les EMAG, généralement considérés de par leur structure comme étant de faible toxicité. Il semblerait cependant qu'ils puissent irriter de façon légère à modérée la peau et les yeux. Les méthodes d'application pouvant entraîner un contact cutané important en milieu de travail, le port de protection cutanée peut être requis. Il n'y a pas de norme réglementaire ou de recommandation de valeur limite d'exposition en milieu de travail qui soit spécifique à ces substances. La présence de brouillards pourrait mener à utiliser une forme de ventilation ou de protection respiratoire. Leur point d'éclair élevé en fait des produits ininflammables, cependant ils sont sujets à l'auto-échauffement pouvant mener à une combustion spontanée dans certaines conditions (stockage inadéquat de chiffons souillés). Leur nature huileuse peut rendre les planchers glissants en milieu de travail et nécessiter le port de chaussures antidérapantes. En ce qui concerne l'environnement, les EMAG sont facilement biodégradables et de faible toxicité aquatique tout en ne contribuant ni au smog photochimique, ni à la déplétion de la couche d'ozone, ni au réchauffement climatique. Ils sont obtenus en grande partie de ressources renouvelables. Ils sont recyclables et peuvent être éliminés par combustion ou comme biocarburants. L'ensemble de ces propriétés font que les EMAG constituent des produits de remplacement très avantageux pour de nombreux solvants traditionnels. Cependant, au vu de l'utilisation croissante qui est prévisible pour ces substances à la fois comme solvants et comme biocarburants, il est souhaitable que soient élaborées des méthodes de mesurage et des valeurs limites d'exposition professionnelle pour les EMAG les plus courants sous forme de vapeur et de brouillard.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	i
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
SIGLES ET ACRONYMES.....	viii
1. INTRODUCTION.....	1
2. MÉTHODOLOGIE.....	3
3. ESTERS D'ACIDES GRAS D'HUILES VÉGÉTALES	5
3.1 Nature chimique des esters d'acides gras d'huiles végétales	5
3.1.1 Acides gras.....	5
3.1.2 Huiles végétales	6
3.2 Procédés de fabrication des EMAG	7
3.2.1 Estérification	7
3.2.2 Transtérification.....	8
3.3 Propriétés physicochimiques.....	9
4. PRODUCTION ET UTILISATION	13
4.1 Fabricants et formulateurs.....	13
4.2 Utilisations	14
4.3 Aspects techniques de la mise en œuvre.....	14
4.3.1 Nettoyage de pièces métalliques.....	14
4.3.2 Nettoyage en imprimerie.....	16
4.3.3 Encres d'imprimerie offset	19
4.3.4 Agents de démoulage du béton.....	21
4.3.5 Fluidifiants pour le bitume.....	22
4.3.6 Autres utilisations	23
4.3.7 Banques de cas de substitution	24
4.4 Coûts.....	25
5. EXPOSITION PROFESSIONNELLE	27
6. MÉTABOLISME DES EMAG.....	29

7. TOXICOLOGIE	31
7.1 Doses létales chez l'animal	31
7.1.1 EMAG d'huile de soja	31
7.1.2 EMAG d'huile de colza	31
7.1.3 EMAG d'huile de coco	31
7.2 Irritation de la peau et des yeux	32
7.3 Toxicité subchronique	33
7.4 Mutagénicité	34
7.5 Cancérogénicité	35
7.6 Reprotoxicité	36
8. ENVIRONNEMENT	37
8.1 Devenir environnemental	37
8.2 Effets sur l'environnement	37
8.2.1 EMAG d'huile de soja	37
8.2.2 EMAG d'huile de colza	38
8.2.3 EMAG d'huile de coco	38
8.3 Analyse du cycle de vie	38
9. RÉGLEMENTATION ET RECOMMANDATIONS	41
9.1 Milieu de travail	41
9.2 Environnement	41
9.2.1 Canada	41
9.2.2 Québec	42
9.2.3 Ville de Montréal	43
10. PRÉVENTION	45
10.1 Premiers secours	45
10.2 Combustion spontanée	45
10.3 Fuites accidentelles	46
10.4 Manipulation et stockage	46

10.5	Équipements de protection individuelle	47
10.6	Élimination de déchets.....	48
10.7	Recyclage	48
10.8	Échantillonnage et analyse de l'air.....	49
10.9	Surveillance biologique de l'exposition.....	49
10.10	Surveillance médicale	49
11.	DISCUSSION	51
11.1	Aspects techniques et financiers	51
11.2	Aspects relatifs à l'hygiène, la santé et la sécurité du travail et l'environnement	53
11.2.1	Exposition par inhalation	53
11.2.2	Exposition cutanée	55
11.2.3	Toxicologie et sécurité du travail.....	55
11.2.4	Valeurs limites d'exposition et risque sanitaire par inhalation.....	57
11.2.5	Environnement.....	58
12.	CONCLUSION	60

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Acide laurique ($C_{12}H_{24}O_2$).....	5
Figure 2 : Acide oléique ($C_{18}H_{34}O_2$).....	5
Figure 3 : Acide linoléique ($C_{18}H_{32}O_2$).....	6
Figure 4 : Triglycéride.....	7
Figure 5 : Réaction d'hydrolyse d'une huile végétale.....	8
Figure 6 : Réaction d'estérification d'un acide gras.....	8
Figure 7 : Réaction de transestérification d'une huile végétale.....	9

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Concentrations létales et efficaces pour le laurate et le myristate de méthyle.....	38
Tableau 2 : Indices d'iode de trois EMAG et d'une huile siccativ.....	46

SIGLES ET ACRONYMES

ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists
ACV: Analyse du cycle de vie
APR : Appareil de protection respiratoire
CAS : Chemical Abstracts Service
CE₅₀ : Concentration efficace médiane
CL₅₀ : Concentration létale médiane
COV : Composé organique volatil
CSST : Commission de la santé et de la sécurité du travail
CSWG : Chemical Selection Working Group, United States Food and Drug Administration
DL₅₀ : Dose létale médiane
ECB : European Chemicals Bureau
ECETOC : European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals
EMAG : Ester méthylique d'acide gras
EMHV : Ester méthylique d'huile végétale
FBC : Facteur de bioconcentration
FDS : Fiche de données de sécurité
HSDB : Hazardous Substances Data Bank
IRTA : Institute for Research and Technical Assistance
IUCLID : International Uniform Chemical Information Database
K_{oc} : coefficient de partage carbone organique - eau
LCPE : Loi canadienne sur la protection de l'environnement
LIS : Liste intérieure des substances
NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health
OCDE : Organisation de coopération et de développement économiques
OSHA : Occupational Safety and Health Administration
RSST : Règlement sur la santé et la sécurité du travail
SGH : Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques
SIMDUT : Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail
SUBSPRINT : Substitution of solvents in the printing industry
UE : Union européenne
USB : United Soybean Board
VOFAPro : Vegetable Oils and their Fatty Acid Esters as Substitutes for Organic Solvents in Industrial Processes

1. INTRODUCTION

L'exposition professionnelle aux solvants constitue l'une des préoccupations majeures des spécialistes de la santé au travail et des autorités de la santé publique. En effet, les solvants, selon leur nature, peuvent causer plusieurs effets nuisibles ou délétères, p. ex. irritation de la peau, des yeux, des muqueuses et des voies respiratoires, encéphalopathie, toxicités hépatique et rénale, cancers, reprotoxicité (117). Ils peuvent également avoir des effets néfastes sur l'environnement comme la déplétion de la couche d'ozone stratosphérique, la formation de smog photochimique ou le réchauffement climatique (79). L'enquête sociale et de santé du Québec menée en 1998 révèle que 9,5 % des répondants de 15 ans et plus occupant un emploi rémunéré se disent assez souvent ou tout le temps exposés aux solvants (13,124). Les intervenants en santé, sécurité et environnement sont appelés à trouver des produits de remplacement aux solvants traditionnels ou des procédés de rechange. De « nouveaux » solvants ont fait leur apparition dans les milieux de travail. Ces « nouveaux » produits sont réputés moins dangereux que les solvants classiques. Toutefois, à part les fiches de données de sécurité (FDS) fournies par les fabricants, peu d'information est disponible concernant leur toxicité et leurs effets potentiels sur l'humain et l'environnement.

La présente monographie traite des esters méthyliques d'acides gras (EMAG) dérivés de trois huiles végétales : coco, colza et soja. Elle présente de façon synthétique et critique les connaissances sur les aspects relatifs à la santé et la sécurité du travail, à l'environnement ainsi que les aspects techniques de ces substances, de manière à guider les spécialistes de l'hygiène du travail et de l'environnement dans leurs choix et décisions par rapport à leur utilisation comme solvants. Ce bilan de connaissances devrait également permettre aux intervenants de la santé publique, particulièrement ceux de la santé au travail, de juger de la toxicité de ces EMAG d'huiles végétales.

Dans le présent rapport, comme généralement dans la littérature scientifique, l'acronyme EMAG¹ est utilisé pour dénoter deux situations : le mélange d'esters méthyliques dérivé de chacune des huiles ou chacun des esters méthyliques individuels dérivés de ces mêmes huiles. À titre d'exemple, l'EMAG d'huile de coco est un mélange de plusieurs EMAG spécifiques, notamment l'ester méthylique de l'acide laurique et celui de l'acide myristique.

Le choix des trois mélanges d'EMAG étudiés s'explique par le fait que l'EMAG dérivé de l'huile de soja est, après l'éthanol, le deuxième biosolvant en importance utilisé sur le marché américain alors que les EMAG à base d'huile de colza et de coco dominent le marché européen (216). Le choix d'écrire une monographie sur les EMAG est une suite logique aux autres monographies publiées précédemment et ayant porté sur d'autres « nouveaux » solvants d'origine végétale que sont le d-limonène (22) et le lactate d'éthyle (24).

¹ Le sigle EMHV, pour ester méthylique d'huile végétale, est également utilisé dans la littérature de chimie (19) et dans la presse grand public (91) lorsqu'il est question de biodiesel. Nous jugeons toutefois cette expression inappropriée parce que l'huile végétale est elle-même un triester (triglycéride).

2. MÉTHODOLOGIE

Une recherche documentaire exhaustive a été réalisée dans des bases de données bibliographiques afin d'identifier les articles scientifiques et techniques ainsi que des rapports de recherche concernant les EMAG dérivés d'huiles végétales. Il s'agit principalement des bases de données suivantes : Current Contents, Embase, Engineering Village, HSELINE, INRS-Bibliographie, ISI Web of Science, NIOSHTIC, OSHLINE, Pubmed, Toxline.

Les mots-clés suivants ont entre autres été utilisés pour effectuer la recherche : biosolvants (« biobased solvents »), agrosolvants, ester d'huile végétale (« vegetable oil ester »), ester d'acide gras (« fatty acid ester »), ester méthylique d'acide gras (« fatty acid methyl ester »), soyate de méthyle (« methyl soyate »), ester méthylique d'huile de soja, (« soybean oil methyl ester »), de colza (« rapeseed oil methyl ester ») ou de coco (« coconut oil methyl ester »). Une recherche a également été effectuée sur les sites Web de fabricants de produits chimiques ou d'associations de fabricants et de distributeurs dans le but d'identifier les produits disponibles contenant des EMAG. Par ailleurs, de nombreuses FDS de produits à base d'EMAG ont été consultées. Il ne s'agissait pas cependant de faire une recherche exhaustive de tous les produits disponibles sur le marché mais d'en identifier quelques-uns afin de les citer en exemple. Plusieurs spécialistes ont été contactés pour des questions techniques en rapport avec l'utilisation, les coûts et la réglementation concernant les EMAG.

3. ESTERS D'ACIDES GRAS D'HUILES VÉGÉTALES

3.1 Nature chimique des esters d'acides gras d'huiles végétales

Les esters d'acide gras d'huiles végétales sont obtenus à partir de la réaction entre un alcool et les acides gras provenant des huiles végétales. On parle des EMAG d'huiles végétales, qui sont l'objet de ce rapport, lorsque l'alcool réactionnel est le méthanol.

3.1.1 Acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques aliphatiques à chaîne linéaire. La définition la plus large inclut toutes les longueurs de chaîne carbonée mais la plupart des acides gras d'origine naturelle ont une chaîne comprenant entre 4 (C₄) et 22 (C₂₂) atomes de carbone. Il existe plus de mille acides gras mais seulement une vingtaine d'entre eux se retrouvent de façon significative dans les huiles et graisses commerciales. Les acides gras les plus courants sont les C₁₆ et C₁₈. En deçà de cette longueur, on parle d'acide gras à courte ou moyenne chaîne et au-delà, d'acide gras à longue chaîne de carbone (186). Les formules développées de trois acides gras sont présentées dans les figures 1, 2 et 3.

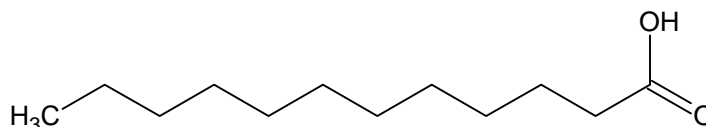


Figure 1
Acide laurique (C₁₂H₂₄O₂)

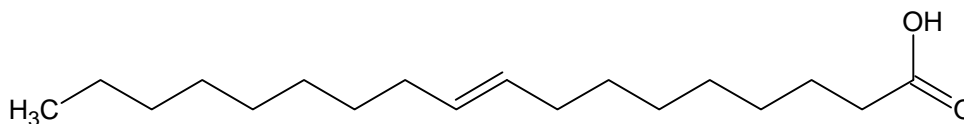


Figure 2
Acide oléique (C₁₈H₃₄O₂)

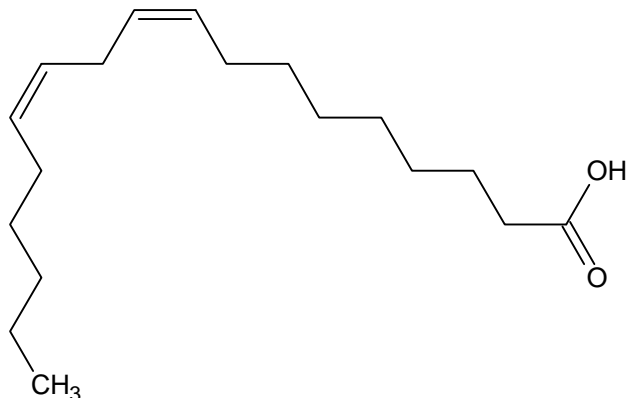


Figure 3
Acide linoléique (C₁₈H₃₂O₂)

L'annexe I présente les noms et les formules semi-développées de quelques acides gras.

3.1.2 Huiles végétales

Les huiles végétales sont des substances hydro-insolubles produites à partir des graines de plantes telles que le soja, le colza (ou canola²) ou de la noix de coco³ pour ne citer que celles-là. Elles sont majoritairement composées de triacylglycérols communément appelés triglycérides. Les triglycérides sont les produits de la réaction entre une molécule de glycérol et trois molécules d'acides gras. Ce sont donc des triesters du glycérol (glycérine) et d'acides gras (190). Les huiles végétales sont composées à environ 95 % de triglycérides, le reste étant des mono- et diglycérides et des composés dits insaponifiables tels que les alcools, caroténoïdes, la chlorophylle, les hydrocarbures, stérols et tocophérols. La formule semi-développée d'un triglycéride est présentée dans la figure 4.

² Originellement, le colza contenait un niveau élevé d'acide érucique (22:1 = 22 atomes de carbone, une double liaison) dans l'huile et de glucosinolates (thioglucosides) dans le tourteau. La présence de ces composés était préoccupante pour la santé puisque les niveaux élevés d'acide érucique produisaient chez les rongeurs un dépôt de gras au niveau du cœur, des muscles squelettiques et des glandes surrénales tout en altérant la croissance. Des recherches menées au Canada ont permis d'identifier une variété de colza à faible teneur en acide érucique. Une variété de colza avec une faible teneur en glucosinolates a été identifiée en Pologne. Des recherches subséquentes ont conduit à la production d'un cultivar de colza à faible teneur en acide érucique et en glucosinolates. Le canola comprend les cultivars avec moins de 2 % d'acide érucique dans l'huile et moins de 30 μmol/g de glucosinolates dans le tourteau exempt d'huile et séché à l'air. Le colza produit en Europe est actuellement de type « canola » (173). Les termes « colza » et « canola » sont donc utilisés de façon interchangeable dans le texte.

³ Il s'agit de l'huile extraite de l'albumen (chaire blanche) de la noix de coco par un procédé par voie humide. Ce procédé permet d'obtenir d'autres produits comestibles comme la farine de noix de coco, des protéines, glucides et vitamines. On parle également de l'huile de coprah (albumen séché de la noix de coco) qui est produite par un traitement par voie sèche. Ce dernier constitue le procédé traditionnel de fabrication de l'huile de coco (33).

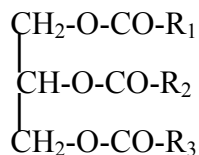


Figure 4
Triglycéride

Les radicaux R_1 , R_2 et R_3 sont des chaînes carbonées linéaires.

Quand les trois acides gras de la molécule sont identiques, on parle de triglycéride simple. Ce n'est généralement pas le cas et le triglycéride est dit mixte. Plusieurs facteurs influencent la composition en acides gras ainsi que la structure des triglycérides contenus dans les huiles et graisses végétales. Parmi ces facteurs, il y a les conditions climatiques, le type de sol dans lequel la plante est cultivée, la géographie du lieu de culture, la maturité de la plante ou encore les variations génétiques dans la plante (190). C'est pour cette raison que l'on exprime généralement la composition d'une huile en pourcentages des divers acides gras obtenus par saponification. La composition en acides gras des huiles de soja, de canola et de coco est fournie dans l'annexe II.

Le présent rapport porte sur les EMAG d'huiles végétales. Il faut cependant noter que des EMAG peuvent également être obtenus à partir d'huiles d'origine animale. Les corps gras, qu'ils soient d'origine animale ou végétale, sont majoritairement composés de triglycérides. La seule différence réside dans la distribution des acides gras sur les trois positions du glycérol (5) et la présence dans les corps gras animaux d'acides gras à nombre de carbones impair et à chaînes carbonées ramifiées (76).

3.2 Procédés de fabrication des EMAG

Les EMAG 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. La transestérification exige une huile raffinée ayant subi les étapes de démucilagination⁴, raffinage alcalin, neutralisation, décoloration et désodorisation alors que l'estérification n'exige que la démucilagination (174).

3.2.1 Estérification

Pour le procédé d'estérification, l'huile végétale doit préalablement être hydrolysée pour obtenir du glycérol et un mélange d'acides gras. Une distillation fractionnée est ensuite réalisée afin de séparer les acides gras pour les rendre le plus pur possible (174,195,216). Les réactions d'hydrolyse et d'estérification sont présentées respectivement dans les figures 5 et 6 :

⁴ Élimination des mucilages (p. ex. lécithine) contenus dans une huile brute.

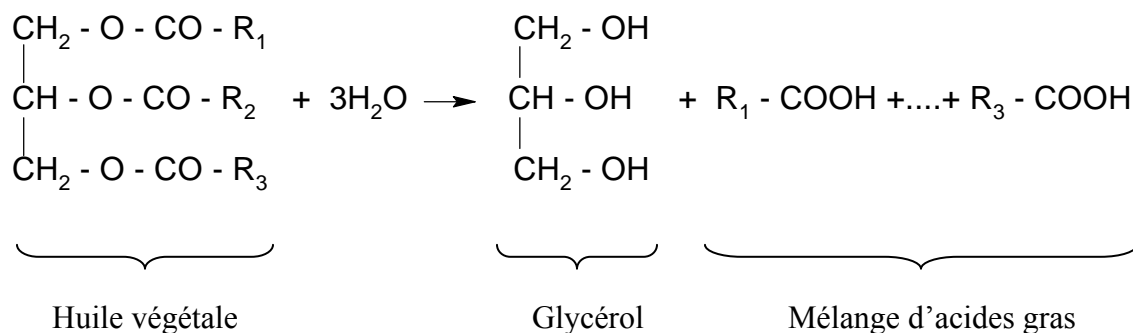


Figure 5
Réaction d'hydrolyse d'une huile végétale

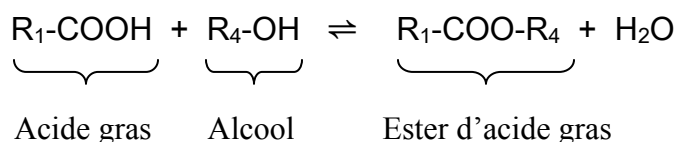


Figure 6
Réaction d'estérification d'un acide gras

Deux méthodes peuvent être utilisées pour réaliser l'estérification des acides gras. La première est un procédé par lot (« batch process ») où la réaction se fait sous pression à une température entre 200 et 250 °C. La réaction se fait généralement en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique. Comme il s'agit d'une réaction réversible, l'eau doit être continuellement enlevée pour obtenir un haut rendement en ester. La deuxième méthode est un procédé en continu développé par la société allemande Henkel, réalisé à une pression approximative de 1000 kPa et une température de 240 °C. Cette technologie est basée sur une estérification avec une absorption simultanée de la vapeur de méthanol surchauffée et une désorption du mélange méthanol-eau. Le procédé en continu est supérieur à celui par lot parce que le même rendement peut être obtenu plus rapidement avec un excès en méthanol moindre (80).

3.2.2 Transestérification

La transestérification des huiles végétales est la méthode la plus couramment utilisée pour la fabrication des EMAG. Le produit de la réaction est un mélange d'esters qui va dépendre de la composition en acide gras de l'huile végétale de départ (195,216). La transestérification est la réaction d'un ester (triglycéride) avec un alcool en présence d'un catalyseur alcalin (p. ex. hydroxyde de sodium, méthylate de sodium), comme le montre l'équation présentée à la figure 7 :

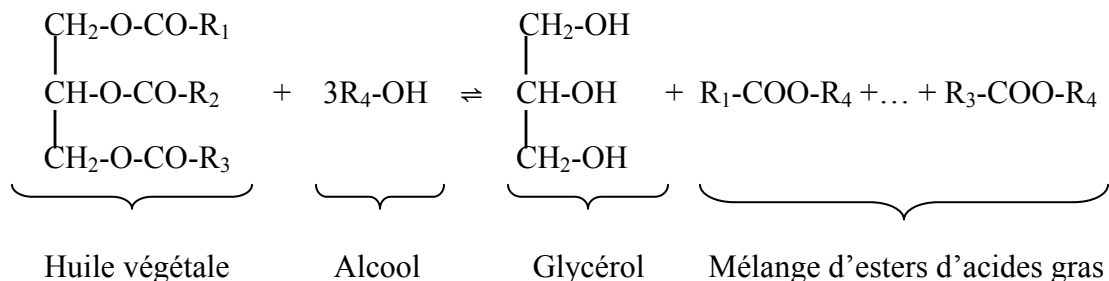


Figure 7
Réaction de transestérification d'une huile végétale

La réaction de transestérification est plus spécifiquement appelée méthanolyse lorsque l'alcool réactionnel est le méthanol (19). Il s'agit d'une réaction réversible. Afin de la déplacer vers la formation des EMAG, il est nécessaire d'utiliser un excès d'alcool ou d'enlever l'un des produits du mélange réactionnel. Le taux de conversion est fortement influencé par la température à laquelle la réaction a lieu (80).

La transestérification des huiles végétales peut se faire par lot ou en continu. Dans le premier cas, la réaction a lieu à la pression atmosphérique et à une température située entre 60 et 70 °C. Le procédé en continu convient mieux à de grandes unités de production. Dans ce cas, la réaction peut se faire à température et pression élevées ou à la pression atmosphérique et à une température légèrement élevée (80).

3.3 Propriétés physicochimiques

Les EMAG sont généralement des liquides insolubles⁵ dans l'eau, ayant la couleur et l'odeur de l'huile végétale. Plusieurs propriétés physicochimiques des EMAG font en sorte que 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 de vapeur très faible. Cela indique que ces esters sont peu susceptibles de produire des vapeurs dans le milieu de travail. Comparativement aux solvants organiques traditionnels, ils ont une viscosité élevée⁶ mais une tension superficielle⁷ équivalente. La tension superficielle indique la capacité d'un liquide à mouiller une surface. Plus elle est faible, plus l'énergie nécessaire pour étaler ce liquide sur une surface sera faible (195). La viscosité des EMAG est fortement réduite par rapport à celle de l'huile végétale d'origine. Par exemple, les viscosités cinématiques des EMAG d'huiles de soja et de colza sont respectivement 7 et 8 fois plus petites que celles des huiles de soja et de

⁵ Le plus petit représentant des EMAG en termes de poids moléculaire, c'est-à-dire le butyrate de méthyle (n° CAS 623-42-7), est faiblement soluble dans l'eau (une partie d'ester pour 60 parties d'eau) (155).

⁶ Les EMAG ont une viscosité dynamique généralement inférieure à 10 centipoises (cP). En fonction des composés, elle peut fluctuer entre 2,3 cP et 9,8 cP à 20 °C (195). Comparativement, à 20 °C, l'ortho-xylène a une viscosité de 0,809 cP alors que l'acétate d'éthyle a une viscosité de 0,451 cP (177). La glycérine, l'huile de ricin et l'huile de coton ont respectivement des viscosités dynamiques de 1490, 986 et 70,4 cP à 20 °C (242).

⁷ À 25 °C, la tension superficielle de l'oléate de méthyle est égale à 0,0313 N·m⁻¹ alors que celle de l'o-xylène est de 0,02949 N·m⁻¹ (177).

colza (133). Par ailleurs, plus la chaîne carbonée de l'ester est longue, plus la viscosité et la tension superficielle sont grandes (195).

Le pouvoir dissolvant est un paramètre important lorsque l'on traite des solvants industriels. Il peut être mesuré de deux façons : soit par l'indice Kauri-butanol⁸ (Kb) soit par les paramètres de solubilité de Hansen⁹. Les EMAG 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 (195). Hu et coll. ont étudié le pouvoir dissolvant de plusieurs EMAG en mesurant leur indice Kb. Les résultats qu'ils ont obtenus montrent que plusieurs facteurs peuvent affecter le pouvoir dissolvant des esters. Les esters méthyliques purs ont un Kb plus élevé que celui des esters contenant des impuretés (glycérides). Les esters d'acides gras insaturés ont un Kb plus élevé que celui des esters d'acides gras saturés. Cependant, le fait qu'il y ait une seule ou plusieurs doubles liaisons a peu d'effet sur la valeur du Kb. Enfin, plus la chaîne carbonée de l'acide gras ou de l'alcool est courte, plus élevé est le Kb de l'ester correspondant (99).

Les EMAG ont des paramètres de solubilité¹⁰ de Hansen comparables à ceux de certains solvants pétroliers. En effet, ils se situent dans la même gamme que ceux de certains éthers, des hydrocarbures aliphatiques insaturés et des composés aromatiques (195,235).

La présence de doubles liaisons dans la chaîne carbonée de l'acide gras réduit le point d'écoulement¹¹ tout en augmentant le pouvoir dissolvant comparativement aux acides gras saturés contenant le même nombre de carbones (98). Les doubles liaisons ont également un impact sur la viscosité des EMAG. Selon Mittelbach et Remschmidt, la viscosité est inversement proportionnelle au nombre de doubles liaisons présentes dans la chaîne carbonée (133). Rodrigues et coll. précisent qu'une seule double liaison augmente la viscosité mais que la présence de deux ou de trois doubles liaisons (comme c'est le cas respectivement dans le linoléate de méthyle et le linoléate de méthyle) peut diminuer la viscosité (179). De plus, les doubles liaisons peuvent rendre l'EMAG plus instable et l'exposer, en présence d'oxygène, à une réaction d'autoxydation, ce qui pourrait causer une combustion spontanée (voir § 10.2) (174).

L'huile de soja a été utilisée avec succès dans le passé pour le nettoyage des encres sur les presses à imprimer offset (96). Les huiles végétales pures exigent cependant plus d'effort physique en raison de leur viscosité très élevée (104). Ces considérations techniques expliquent en partie le développement et l'utilisation des esters d'acides gras dérivés des huiles végétales pour le nettoyage dans les imprimeries européennes (voir § 4.3.2) et plus généralement dans le dégraissage des pièces métalliques.

⁸ C'est une mesure de la capacité d'un solvant à dissoudre la résine de Kauri (23).

⁹ Le paramètre de solubilité est une 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. De façon plus précise, le paramètre de solubilité peut être subdivisé en trois parties : la composante de dispersion ou forces non polaires d'attraction intermoléculaire, la composante polaire et la composante des ponts hydrogène (23).

¹⁰ Les paramètres de solubilité de l'EMAG d'huile de colza exprimés en $(\text{MPa})^{1/2}$ sont les suivants : δ_d (composante de dispersion) = 18,48, δ_p (composante polaire) = 6,3 et δ_h (composante reliée aux ponts hydrogène) = 6,3. Pour le dichlorométhane, $\delta_d = 18,2$, $\delta_p = 6,3$ et $\delta_h = 6,1$. Enfin, pour le toluène, $\delta_d = 18$, $\delta_p = 1,4$ et $\delta_h = 2$ (141).

¹¹ Le point d'écoulement est la plus basse température à laquelle une huile coule encore lorsqu'elle est refroidie sans agitation dans des conditions normalisées.

Les données sur les principales propriétés physicochimiques des EMAG d'huiles de soja, de colza et de coco sont présentées dans l'annexe III. Le lecteur pourra également se référer à l'annexe IV pour identifier les noms chimiques et les numéros CAS¹² d'une quarantaine d'EMAG spécifiques parmi les plus courants.

¹² Numéro d'enregistrement du Chemical Abstracts Service, American Chemical Society, Columbus, OH : <http://www.cas.org/expertise/cascontent/registry/regsys.html>

4. PRODUCTION ET UTILISATION

Les huiles végétales utilisées pour la fabrication des EMAG varient selon les régions du monde. Le biodiesel constitue l'utilisation principale des EMAG alors qu'une petite fraction de la production est actuellement employée comme solvant. Aux États-Unis, c'est l'huile de soja qui est très majoritairement utilisée comme matière première alors que deux milliards de litres de biodiesel ont été produits en 2007. Dans l'Union européenne (UE), six milliards de litres de biodiesel ont été produits la même année, la part de l'Allemagne représentant la moitié du total. La principale matière de base utilisée en Europe est le colza (environ 80 %), l'huile de tournesol et l'huile de soja fournissant le reste (73). On a produit près de onze milliards de litres de biodiesel dans le monde en 2007, soit onze fois plus qu'en 2000 (32).

Selon Johansson, le taux de pénétration des solvants d'origine végétale sur le marché européen était assez limité en 2000. Un rapport de l'organisme IENICA¹³ estimait cependant que sur les deux millions de tonnes d'hydrocarbures utilisées comme solvants par année dans l'UE, 12,5 % soit environ 250 000 tonnes pourraient être partiellement ou totalement substituées par des solvants dérivés de ressources végétales (105). Ce chiffre rejoint la prévision pour 2010 de 235 000 tonnes de solvants dérivés d'huiles renouvelables rapportée par Turley et coll. (216).

4.1 Fabricants et formulateurs

Plusieurs entreprises situées aux États-Unis fabriquent des EMAG (p. ex. Stepan, Northfield, IL), principalement d'huile de soja. En plus de ces fabricants, il existe dans ce pays plusieurs formulateurs¹⁴ qui utilisent les EMAG. À titre d'exemple, la société Vertec BioSolvents (Downers Grove, IL) propose plusieurs mélanges (VertecBio Gold^{md}) à base notamment de soyate de méthyle et de lactate d'éthyle (24), destinés à nettoyer les encres, graffiti et vernis (233). Au Québec, quelques formulateurs et/ou distributeurs de produits contenant des EMAG ont été identifiés. La compagnie Biocanadian (Montréal, QC) est le distributeur exclusif au Canada des produits de la société Gemtek (Phoenix, AZ). La compagnie montréalaise ERE Inc. commercialise¹⁵ un dégraissant ménager à base d'EMAG d'huile de soja et de d-limonène. Total Lubrifiants Canada (LaSalle, QC) commercialise le dégraissant « Triboklean 75 » contenant des esters dérivés d'huile de canola, du d-limonène et des agents tensioactifs. Enfin, les Laboratoires Choisy (Louiseville, QC) développaient en 2009 un dégraissant contenant entre 30 et 60 % d'EMAG d'huile de soja¹⁶.

L'annexe V fournit une liste ainsi que les coordonnées de 19 fabricants, distributeurs ou formulateurs de produits à base d'EMAG. L'annexe VI donne une liste non exhaustive de 18 préparations commerciales à base d'EMAG avec les ingrédients qui les composent identifiés à partir des FDS.

¹³ Interactive European Network for Industrial Crops and their Applications

¹⁴ Chimistes chargés de la conception et de la mise au point de préparations commerciales telles que les dégraissants, nettoyeurs, encres et peintures.

¹⁵ Communication personnelle avec le chimiste Ousseynou Dieye, Directeur R&D, Savons Prolav, 2008-09-19.

¹⁶ Communication téléphonique avec le chimiste Martin Milot, Laboratoires Choisy, 2009-05-12.

L'United Soybean Board a publié un guide à l'intention des formulateurs pour la fabrication d'agents de démoulage, décapants, dégraissants, détachants et nettoyeurs à base de soyate de méthyle (227).

4.2 Utilisations

Comme souligné précédemment, la principale utilisation des EMAG est comme biocarburant. Après l'éthanol qui représente 85 % de la production mondiale en biocarburants liquides, il y a le biodiesel avec 15 % de cette production dont la majorité se fait dans l'UE (environ 60 % du total) (73). Au Québec, les EMAG peuvent être utilisés purs comme biocarburant mais ils sont généralement mélangés au diesel dans des proportions de 2, 5 et 20 % (50). En Europe, les EMAG sont soit utilisés en mélange de 5 à 30 % dans le diesel soit à l'état pur; l'utilisation des composés purs se fait dans certains pays tels que l'Allemagne et nécessite que les moteurs des véhicules soient adaptés (134).

Les EMAG trouvent plusieurs utilisations comme solvants (57). L'utilisation la plus répandue est celle d'agent nettoyant pour les pièces métalliques et en imprimerie offset (195). Les EMAG peuvent remplacer les solvants traditionnels dans la formulation des agents de démoulage du béton dans le domaine de la construction (56) 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 (11). Par ailleurs, ils peuvent également se retrouver dans la formulation d'encres pour l'imprimerie offset.

4.3 Aspects techniques de la mise en œuvre

Dans cette section, seront traités les différents aspects de la mise en œuvre des EMAG pour les diverses utilisations comme solvants identifiées ci-dessus.

4.3.1 Nettoyage de pièces métalliques

Les données présentées dans cette section proviennent en grande partie de la monographie de Stautz et coll. (195).

Les EMAG 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. L'emploi des esters dérivés d'huiles végétales dans des procédés de nettoyage automatique n'est pas très courant. Il n'y a toutefois aucune contre-indication à leur utilisation dans ce type d'installations même si certaines vérifications doivent être faites avec le fabricant pour s'assurer qu'il n'y a pas d'incompatibilité entre les matériaux et qu'il n'est pas nécessaire de modifier le procédé. Le dégraissage en phase vapeur est théoriquement possible avec les esters d'acides gras à la condition d'une mise en œuvre sous vide en raison de leur température d'ébullition très élevée. Aucun appareil commercial n'était cependant disponible au début des années 2000 pour cette application (195).

Plusieurs paramètres peuvent influencer l'efficacité du nettoyage des EMAG. Une élévation de la température améliore le nettoyage en réduisant leur viscosité, les EMAG 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'odeur de l'ester méthylique d'huile de colza est généralement perçue comme mauvaise alors que celle des esters à base d'huile de coco est plutôt neutre. L'apport d'énergie mécanique par trempage ou par l'utilisation d'une brosse peut également améliorer le nettoyage (195).

Il est possible par ailleurs de procéder au nettoyage en pulvérisant les pièces avec le produit. Dans ce cas, il faut prendre en considération les brouillards générés. En effet, ces aérosols pourraient être inflammables dans des conditions ambiantes défavorables (p. ex. présence d'une source de chaleur). De plus, si la pulvérisation du produit nettoyant se fait dans un procédé ouvert, l'installation d'un système de ventilation et le port d'équipement de protection individuelle par les travailleurs sont requis (195).

L'utilisation des EMAG en émulsion ou en microémulsion dans l'eau est recommandée par Stautz et coll. Les microémulsions sont plus stables et moins visqueuses que les émulsions traditionnelles. Elles se comportent comme un mélange homogène et sont transparentes contrairement aux émulsions qui contiennent de fines gouttelettes d'huile et ont un aspect laiteux. Les microémulsions d'EMAG 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 ultrasons (195).

Des tests menés lors de l'étude européenne VOFAPro¹⁷ ont montré que les EMAG étaient efficaces pour nettoyer les huiles minérales, la lanoline et certaines salissures industrielles (p. ex. graisse, carbone, oxyde d'aluminium, acide stéarique, copeaux de métal) (235). La société « Blohm + Voss Industrie GmbH » (Hambourg) utilise le nettoyant Esticlean 298 à base d'ester dérivé d'huile de coco pour le dégraissage manuel de petites pièces. Le produit est aussi employé dans un bain aux ultrasons à 75 °C afin de nettoyer différents outils et pièces mécaniques. Le remplacement de l'agent nettoyant préalablement utilisé (un produit dérivé d'huile minérale et classé AIII¹⁸) a entraîné une réduction des problèmes cutanés rapportés par les utilisateurs (235).

Dans le cadre du projet METALVOC, subventionné par le programme LIFE de la Direction générale de l'environnement de l'UE, plus de 130 fabricants de produits métalliques ont testé les EMAG 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 l'utilisation des EMAG ont été identifiés par les entreprises : absence d'émission de solvants, diminution des risques d'incendie et d'explosion, meilleure tolérance de la peau, simplification des procédés de nettoyage, efficacité élevée pour certains types de salissures et de revêtements (p. ex. bitume, colophane, sulfure de molybdène, Tectyl¹⁹), présence d'une couche temporaire de protection contre la corrosion laissée par les EMAG.

¹⁷ Vegetable Oils and their Fatty Acid Esters as Substitutes for Organic Solvents in Industrial Processes

¹⁸ Classification allemande des liquides combustibles. Les substances classées AIII ont un point d'éclair situé entre 55 et 100 °C.

¹⁹ Le Tectyl (Daubert Chemical Company, Chicago, IL) est un revêtement qui protège les surfaces métalliques de l'humidité, des vapeurs salines et des matières corrosives.

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 avec l'eau convient si le nettoyant contient un agent tensioactif ou s'il s'agit d'une émulsion d'EMAG alors que l'utilisation d'un solvant est nécessaire si le produit nettoyant est un EMAG pur (110,195).

Trivedi et coll. ont évalué plusieurs solvants « verts » pouvant être utilisés pour le nettoyage d'équipements militaires et destinés à remplacer les solvants traditionnels tels que le Stoddart, la méthyléthylcétone ou encore les hydrocarbures aliphatiques. Des produits à base de soyate de méthyle ont fait partie des produits testés quant à leur capacité d'enlever les salissures (p. ex. les 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 d'éclair et leur toxicité. Ces deux derniers éléments ont été déterminés à partir des FDS des produits. Les résultats obtenus montrent que trois des solvants à base de soyate de méthyle testés (Soygold 1000 (238), Soygold 2000 (241) et Soysolv II (192)) ont 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 corrosion (215).

La société suisse « Alu Menziken Industrie AG » a remplacé le perchloroéthylène qui servait au nettoyage de pièces en aluminium par deux dégraissants à base d'esters d'acides gras (« Symbio Clean K3 » et « Symbio Clean NTL ») (Färber & Schmid AG, Dietikon). Le nettoyage s'effectue en trois étapes. Les pièces sont d'abord plongées dans le « Symbio Clean K3 » à 60 °C et agitées. Les pièces sont ensuite égouttées avant d'être immergées dans le « Symbio Clean NTL » à 45 °C pendant environ 10 minutes. La dernière étape du nettoyage consiste à enlever le mince film résiduel de « Symbio Clean NTL » de la surface des pièces en aluminium par évaporation dans un séchoir à air chaud. En plus des améliorations concernant la santé des travailleurs, de la bonne capacité nettoyante et de l'absence de problèmes de corrosion, le remplacement du solvant chloré a permis une réduction d'un facteur de 6 à 8 de la consommation d'agent nettoyant (235).

4.3.2 Nettoyage en imprimerie

Commencée en 1991, la recherche-action européenne SUBSPRINT (« Substitution of solvents in the printing industry ») avait comme objectif la substitution des solvants d'origine pétrolière servant au nettoyage des presses d'imprimerie offset par des agents nettoyants à base d'huiles végétales. Cinq raisons ont motivé le développement de cette étude : l'amélioration des conditions de travail (réduction de l'exposition par inhalation aux solvants organiques), la diminution des émissions de solvants dans l'air atmosphérique, la réduction de certains risques sécuritaires et techniques (incendie, explosion, durcissement des blanchets en caoutchouc), l'utilisation de ressources renouvelables et les économies pour les petites et moyennes entreprises. Les produits à base d'esters d'huiles végétales utilisés dans le cadre de SUBSPRINT ont été développés au Danemark et plusieurs organisations (p. ex. associations professionnelles, groupes de promotion de la santé, de la sécurité et de l'environnement, laboratoires de recherche, syndicats) dans 12 pays y ont participé (120).

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 : blanchet, cylindre de

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 solvants organiques sont habituellement utilisés pour nettoyer les presses aussi bien en procédé manuel qu'automatique. Les EMAG 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 souvent à l'aide d'un chiffon imbibé²⁰ de produit nettoyant (111). L'emploi des EMAG implique l'utilisation d'une quantité moindre de nettoyant (le tiers ou le quart des nettoyants traditionnels). Par ailleurs, les déversements d'EMAG devraient être évités car ils pourraient rendre le sol glissant et causer des chutes (120).

Dans le cadre de SUBSPRINT, des études de cas ont été réalisées au Royaume-Uni par Bartlett et coll. (20), afin d'identifier les problèmes de production, les dangers pour le travailleur et les conséquences environnementales liés au remplacement des solvants organiques par les nettoyants à base d'esters dérivés d'huiles végétales. Ces études de cas ont eu lieu dans plusieurs imprimeries. L'efficacité du nettoyage, la facilité d'application du nettoyant végétal sur un chiffon, la qualité de l'impression, les habitudes de travail, les dommages sur la presse (corrosion des éléments métalliques, durcissement et gonflement du caoutchouc) ainsi que les aspects relatifs à la santé et la sécurité faisaient partie des critères de l'évaluation. Les données ont été collectées à partir d'observations et d'entrevues avec les travailleurs. Dans une des imprimeries, quatre produits nettoyants ont été testés : une coupe pétrolière non aromatique à haut point d'ébullition, un produit à base d'EMAG d'huile de ricin (VCA1), un produit à base d'ester éthylhexylique d'acide gras d'huile de coco (VCA2) et un mélange d'EMAG d'huile de colza et de terpène (VCA3). Les performances des quatre produits ont été comparées avec celle d'une coupe pétrolière aliphatique et aromatique de référence. Tous les solvants testés contenaient au moins un agent tensioactif. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité du nettoyage des blanchets, plaques et rouleaux était comparable à celle du solvant de référence. La durée du nettoyage avec VCA1 était plus longue pour toutes les pièces comparativement au solvant de référence. Les trois autres produits étaient plus rapides que le solvant de référence pour le nettoyage des blanchets et des plaques mais plus lents si l'on considère uniquement le nettoyage des blanchets. De plus, la qualité de l'impression était bonne pour les quatre agents nettoyants, aucun dommage sur le caoutchouc ni usure de la plaque n'ayant été observés. Les produits d'origine végétale pouvaient néanmoins avoir un effet sur l'adhésif maintenant en place le blanchet en le décollant du rouleau. Les opérateurs ont par ailleurs estimé que les produits d'origine végétale étaient d'utilisation facile et que la capacité de nettoyage de VCA2 et VCA3 était possiblement supérieure à celle du solvant de référence. Les auteurs soutiennent que l'utilisation des esters végétaux peut entraîner un risque ergonomique. En effet, l'application d'une quantité trop importante de produit oblige le travailleur à fournir un effort physique important pour compléter le nettoyage. Avant de remplacer les solvants organiques par les esters dérivés d'huiles végétales, les auteurs soulignent la nécessité de réaliser des essais dans les ateliers d'impression et de former les opérateurs afin de choisir le bon nettoyant d'origine végétale et d'identifier le pourcentage de dilution adéquat. Le nettoyage avec des esters dérivés d'huiles végétales 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 pulvérisant (20).

²⁰ 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_publikationen_24.pdf

L'agence de protection de l'environnement des États-Unis (US 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 alors que 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 que ceux des solvants traditionnels. Cette hausse s'expliquait la plupart du temps par une augmentation du temps nécessaire pour nettoyer les blanchets. La durée de nettoyage peut cependant être considérablement réduite à mesure que les opérateurs se familiarisent avec les nouveaux nettoyeurs (217,218).

L'Institut de recherche et d'assistance technique (IRTA²¹) a récemment travaillé avec une vingtaine d'imprimeries offset pour tester des solutions de remplacement de faible toxicité et de faible teneur en composé organique volatil (COV) pour le nettoyage des presses. Ces solutions de remplacement potentielles comprenaient des produits commerciaux à base d'EMAG d'huile de soja. Les produits Soy Gold 1000 (238), Soy Gold 2000 (241), Soy Gold 2500 (8) et Magic Wash 522C (188) utilisés à l'état pur, à diverses dilutions ou en mélange avec des solvants ont été testés dans plusieurs des entreprises participant au projet. L'évaluation des produits était basée sur l'efficacité du nettoyage, les coûts ainsi que la toxicité des constituants des nettoyeurs déterminée à partir des FDS. De façon générale, les essais ont démontré que les produits à base d'EMAG d'huile de soja avaient une très grande efficacité de nettoyage. Mis à part le Soy Gold 1000, les trois autres produits contenaient des agents tensioactifs qui facilitent le rinçage à l'eau. L'agent tensioactif utilisé dans le produit Soy Gold 2000 était du nonylphénol éthoxylé. Les difficultés rencontrées par les opérateurs étaient dues à la difficulté de rinçage aqueux des produits, à leur faible taux d'évaporation et aux risques de glissade. De plus, l'utilisation des produits à base d'EMAG d'huile de soja entraînait une fréquence plus élevée de changement de la solution de mouillage et une augmentation de la quantité de déchets de papier générée (136).

Les produits Soy Gold 2000 et Soy Gold 2500 ont également été testés en sérigraphie comme de potentiels produits de remplacement des solvants traditionnels tels que le toluène ou le xylène. Les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes que précédemment. Les produits à base d'EMAG d'huile de soja se sont révélés efficaces dans près de la moitié des entreprises où ils ont été testés. Le rinçage était généralement indispensable, ce qui dans certains cas, était inacceptable pour les entreprises compte tenu de la qualité d'impression requise et de la durée de travail supplémentaire que cela impliquait (137).

Par ailleurs, l'IRTA a également mené des études axées sur les coûts liés à l'emploi de produits nettoyeurs émettant peu de COV comme les EMAG d'huile de soja. Ces études de cas ont notamment été réalisées pour le nettoyage des écrans en sérigraphie dans deux entreprises. Dans la première entreprise (Owens Illinois, La Mirada, CA), l'impression se faisait sur des bouteilles de cosmétiques en plastique. Les écrans étaient préalablement nettoyés à l'aide de chiffons imbibés d'un solvant émetteur de COV. Les produits Soy Gold 2000 (241) et Siebert Autowash # 3 (189) à base d'EMAG d'huile de soja ont été testés par l'IRTA et ont donné de bons résultats pour le nettoyage de l'encre UV qu'utilise l'entreprise. Le produit Soy Gold 2000 a été choisi

²¹ Institute for Research and Technical Assistance (Glendale, CA)

pour des essais à plus grande échelle dans l'entreprise. Ce produit a été efficace et certains travailleurs ont indiqué qu'ils le préféraient à l'ancien. De plus, l'emploi du Soy Gold 2000 permet une réduction des coûts annuels d'achat et d'utilisation d'agent nettoyant d'environ 50 %. La seconde entreprise (Southern California Screen Printing, Fontana, CA) offre des services de sérigraphie à l'industrie du cinéma. Le produit Siebert Autowash # 3 (Siebert Inc., Lyons, IL) à base d'EMAG d'huile de soja, utilisé à la place d'un nettoyant émetteur de COV, s'est révélé assez efficace mais moins que le solvant à remplacer pour débarrasser l'encre UV des écrans. La durée de l'opération de nettoyage était allongée mais la substitution aurait quand même permis une légère réduction des coûts, incluant notamment ceux de la main-d'œuvre et de l'approvisionnement. L'entreprise a toutefois décidé de ne pas utiliser le produit à base d'EMAG (135).

Le BGD²² a publié en 2008 une liste des agents nettoyants commerciaux pouvant être employés dans l'imprimerie offset. Plusieurs produits à base d'huiles végétales servant au nettoyage manuel ou dans des systèmes automatiques de presses offset sont listés dans le document. Il fournit également les points d'éclair des produits ainsi que les noms des presses à imprimer sur lesquelles ils ont été testés (27).

Au Canada, il existe une norme portant sur les solvants de lavage pour blanchets et rouleaux de presse offset. Cette norme stipule entre autres une vitesse d'évaporation ainsi qu'un pourcentage maximal de gonflement du caoutchouc (163). Certains EMAG dérivés d'huiles végétales pourraient ne pas répondre aux critères de cette norme en raison notamment de leur faible volatilité. Soulignons cependant qu'il s'agit d'une norme non contraignante.

4.3.3 Encres d'imprimerie offset

Les encres utilisées dans l'imprimerie offset sont composées d'un véhicule, d'un pigment et de divers additifs. Le véhicule ou liant comprend souvent une ou plusieurs résines solubilisées dans deux types de solvants. Le premier est une huile végétale (huile de lin ou de soja) comptant pour 20 % de la composition de l'encre. Le second comptant pour 20 à 25 % est composé d'huiles minérales ou de coupes pétrolières. La présence de ces composés d'origine pétrolière dans les encres entraîne des conséquences environnementales (p. ex. émission de COV, déplétion de ressources non renouvelables) et a conduit à la recherche de produits de remplacement. La première encre entièrement végétale a été commercialisée d'abord aux États-Unis puis en Europe à la fin des années 1980. Il s'agissait d'une encre séchant à froid (« cold-set ink ») où l'huile de soja a été utilisée en remplacement de l'huile minérale. Les encres à base d'esters d'huiles végétales et destinées aux presses à feuilles sont apparues une dizaine d'années plus tard sur le marché européen. Comparativement aux huiles végétales, les esters d'acide gras possèdent plusieurs propriétés intéressantes pour la formulation des encres. Ils ont une viscosité plus faible, une plus grande vitesse de séchage et donnent d'excellents résultats d'impression sur différents substrats. De plus, la stabilité des esters, leur faible volatilité et leur viscosité font qu'ils conviennent parfaitement aux presses recto-verso. Dans ce type de procédé, la face fraîchement imprimée vient immédiatement en contact avec le cylindre de contre-pression des groupes verso. Afin d'éviter que l'encre ne s'accumule sur les cylindres de contre-pression, l'encre ne doit pas

²² Berufsgenossenschaft Druck und Papierverarbeitung, Wiesbaden, Deutschland (Institution for statutory accident insurance and prevention in the Printing and Paper Processing Industry)

sécher trop vite mais ne doit pas non plus causer de maculage²³. Par ailleurs, les encres à base d'ester apportent plus de luminosité et de pureté aux couleurs ainsi qu'une constance dans la qualité de l'imprimé (34,152). Elles assurent également un meilleur transfert des éléments imprimants (passage du blanchet à la feuille) et donc une facilité d'utilisation.

Les encres à base d'esters d'acides gras d'huiles végétales présentent quelques inconvénients. Elles dégagent une odeur plus marquée que les encres à base d'huile minérale à cause des doubles liaisons qui peuvent être présentes dans la molécule. De plus, les EMAG en particulier ont été identifiés comme assez agressifs en ayant tendance à provoquer le gonflement du caoutchouc. Ce problème serait maintenant réglé en évitant complètement les esters méthyliques ou par une formulation équilibrée avec d'autres liants (152).

L'insaturation de certaines huiles végétales peut également créer des problèmes de désencrage. En effet, ces huiles peuvent se polymériser sous l'action de la chaleur, de l'humidité et de l'oxygène notamment pendant l'entreposage de vieux papiers en été. Ce phénomène résulte en une couche d'encre plus cohésive (c.à.d. moins liquide) qui est plus difficile à détacher de la surface du papier qu'une couche huileuse (telle que celle produite par les huiles minérales). Le papier désencré est alors plus sale (présence de tâches) et moins brillant. Ce problème est maintenant résolu puisque les encres à base d'huiles végétales commercialisées actuellement contiennent des antioxydants non pas pour améliorer le désencrage mais plutôt pour aviver les couleurs et accroître la durée de vie des encres²⁴.

Roy et coll. ont fabriqué en laboratoire des encres à base d'EMAG d'huiles de colza, soja, riz et palme destinés à l'imprimerie offset. Les propriétés physiques de ces produits ont été mesurées et comparées à celles d'une encre à base d'huile minérale. Les résultats obtenus montrent que les encres à base d'EMAG sont supérieures à celles à base d'huile minérale en ce qui concerne la stabilité de l'encre sur la machine, ce qui donne une bonne qualité de l'image avec un minimum de déchets de papier. En outre, les auteurs soulignent que l'emploi de ces produits réduit l'émission de COV qui détériorent la qualité de l'environnement tout en causant des effets indésirables sur la santé des travailleurs (181). Sabin et coll. ont également fabriqué des encres et des vernis offset en remplaçant la fraction d'huile minérale par des EMAG à base d'huiles de colza et de tournesol. Ces encres ont été testées aussi bien en application « quickset » (séchage rapide) que « heatset » (encre thermoséchante). Dans le premier cas, les résultats obtenus montrent que les encres à base d'EMAG et particulièrement d'EMAG d'huile de tournesol semblent bien adaptées aux presses à feuille. Les encres séchaient aussi rapidement que les encres traditionnelles. Des tests sur une plus longue période devront néanmoins être réalisés pour confirmer ces résultats et l'absence de problèmes pouvant survenir après l'impression. Par contre, pour le procédé « heatset », l'absence ou la faible évaporation des EMAG a un impact négatif (encre poisseuse et trop cohésive) sur l'impression. L'utilisation des EMAG d'huiles végétales est donc inappropriée pour ce genre d'applications (183).

²³ Décalque partiel d'une impression fraîche sur le verso de la feuille suivante au contact de cette impression.

²⁴ Communication personnelle avec Gilles Dorris, spécialiste du désencrage, FPInnovations, Pointe-Claire, QC, 2009-05-04.

4.3.4 Agents de démoulage du béton

Les agents de démoulage sont utilisés sur les chantiers de construction et chez les fabricants de produits en béton. Ils sont conçus de telle 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 (195). Il existe sur le marché plusieurs familles d'agents de démoulage dont les produits à base d'huiles minérales et de solvants pétroliers et ceux à base d'huiles végétales et d'esters d'acides gras d'huiles végétales. Les agents de démoulage peuvent aussi contenir des adjuvants tels que des additifs d'onctuosité, agents antimousses, antioxydants, émulsifiants, tensioactifs (49). Le démoulage du béton peut se faire par l'intermédiaire de deux mécanismes d'action. Premièrement, l'agent de démoulage forme une barrière hydrophobe entre le béton et le coffrage. Deuxièmement, les produits de démoulage à base d'esters d'huiles végétales procèdent par une réaction de saponification avec l'hydroxyde de calcium du béton. Un mince film additionnel de savon calcique insoluble est ainsi créé à l'interface entre le béton et le coffrage (228,231).

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 en augmentation du fait de leurs effets moindres sur la santé et sur l'environnement (231). Ces produits se présentent généralement sous la forme liquide et peuvent être divisés en deux catégories (195):

- les produits contenant des huiles végétales ou des EMAG sans addition d'eau. Ils ont la même apparence que les agents de démoulage traditionnels à base d'huiles minérales mais n'ont pas la même odeur.
- les émulsions aqueuses à base d'EMAG qui sont blanches et opaques comme le lait. Une fois appliquées, l'eau s'évapore en laissant un mince film uniforme.

Contrairement aux produits d'origine pétrolière, ceux à base végétale n'émettent pas de COV, ne dégagent pas d'odeur piquante, irritent moins la peau et les voies respiratoires, sont ininflammables, biodégradables et proviennent en partie de ressources renouvelables (55).

La recherche-action SUMOVERA²⁵ subventionnée par l'UE a été menée dans le but de promouvoir l'utilisation des produits de décoffrage d'origine végétale. Des tests ont été menés dans le cadre de ce projet afin d'évaluer les performances techniques de ces produits. Ces tests ont notamment porté sur l'interaction entre l'agent de démoulage et le moule (p. ex. adhérence entre le moule et le béton, corrosion des moules en acier, effets du mouillage des moules en bois avant leur utilisation, nombre possible d'utilisation des moules avant nettoyage, stabilité des moules en acier par rapport à une augmentation de la température). Les résultats obtenus montrent que la performance technique des produits de démoulage d'origine végétale est similaire à celle des produits à base d'huiles minérales (55). De plus, les produits d'origine végétale offrent une meilleure protection à la corrosion et peuvent réduire la présence de

²⁵ Substitution of Mineral Oil based concrete mould release agents by non-toxic, readily biodegradable VEgetable oil based Release Agents in the construction industry.

soufflures. Les deux documents publiés dans le cadre de SUMOVERA donnent des conseils pratiques concernant l'utilisation de ces huiles et émulsions aqueuses, destinés spécifiquement aux chantiers de construction et aux fabricants de produits en béton (204,205).

Notons que même si les produits de démoulage à base d'huiles végétales présentent moins de risques pour la santé des travailleurs, ils peuvent contenir des additifs pouvant causer des allergies. Il est donc préférable de porter des équipements de protection cutanée et d'éviter l'inhalation des gouttelettes d'huile (195,231).

Le SYNAD²⁶ a proposé une classification des agents de démoulage disponibles sur le marché. Cette classification est basée sur la composition des produits et les critères (santé, sécurité, environnement) liés à leur utilisation. Les agents de démoulage formulés entièrement ou en partie avec des huiles végétales ou leurs esters sont ceux qui répondent le mieux à ces critères. Un logo leur est attribué en France, permettant ainsi aux utilisateurs de les identifier facilement (208).

4.3.5 Fluidifiants pour le bitume

Les enduits ou revêtements superficiels utilisés pour l'entretien des routes et chaussées contiennent des liants bitumineux. Des fluidifiants (fluxants) entrent dans la formulation de ces liants avec comme fonction de ramollir le bitume pendant le stockage et sa mise en œuvre. Ces produits doivent être de bons dissolvants du bitume, capables de suffisamment diminuer la viscosité pour faciliter sa mise en œuvre (épandage), assurer un bon mouillage (enrobage) des minéraux concernés puis conduire à une remontée de consistance (augmentation de la viscosité) dans de courts délais. Les fluidifiants traditionnellement employés proviennent de la houille ou de la distillation du pétrole, peuvent générer des fumées sur le chantier et affecter la qualité des travaux. De plus, leur évaporation lors du répandage libère des COV alors que leur point d'éclair relativement bas (≈ 80 °C), comparativement à la température de mise en œuvre de 150 °C, augmentent les risques d'incendie et d'explosion. Du fait de ces inconvénients et pour satisfaire les exigences d'une réglementation européenne restrictive en matière de COV, une société française a développé une nouvelle génération de liants de répandage. Ils contiennent un EMAG d'huile de tournesol comme fluxant. Le choix de l'huile de tournesol par rapport à d'autres huiles disponibles en Europe telles que le colza, le soja ou le lin se justifiait surtout par son niveau élevé d'insaturation (68 % d'acides gras polyinsaturés). En effet, alors que les fluxants d'origine carbochimique ou pétrochimique assurent une remontée en consistance du bitume par évaporation, l'EMAG d'huile de tournesol met en jeu une réaction d'autoxydation. Il s'agit d'une réaction d'oxydation entre la chaîne carbonée insaturée de l'ester avec l'oxygène atmosphérique, conduisant à une augmentation de sa viscosité et conséquemment de celle du liant bitumineux (10,11,12).

²⁶ Syndicat national des adjuvants pour bétons et mortiers (Paris, France). La classification des agents de démoulage du béton peut être trouvée à l'adresse URL suivante : http://www.technique-beton.com/pdfs/gamme%20chimie_decouffrants_SYNAD%20classification%20agents%20de%20demoulage.pdf

4.3.6 Autres utilisations

Les EMAG peuvent être utilisés à la place de solvants pétrochimiques (p. ex. xylène, naphta, cyclohexanone) dans la formulation des produits phytosanitaires. En plus d'être biodégradables, ces esters présentent des performances techniques comparables à celles des solvants pétrochimiques à savoir un pouvoir dissolvant des matières actives et une pénétration plus forte dans la plante (39). Selon Höfer et Bigorra, les EMAG peuvent remplacer l' « Aromatic 150 », une coupe pétrolière mise en marché par la société Exxon, dans la formulation de certains pesticides (97).

Charlemagne rapporte qu'un EMAG d'huile végétale a été utilisé après la marée noire causée par le naufrage du pétrolier Érika. Les EMAG présentent des atouts intéressants pour le nettoyage de finition des rochers pollués par les hydrocarbures et ont constitué un bon solvant pour le nettoyage des outils souillés par la marée noire (40). Le produit Cytosol à base de soyate de méthyle permet le nettoyage des littoraux à la suite de déversements accidentels de pétrole. Dans des tests d'efficacité menés en laboratoire et sur le terrain, le biosolvant Cytosol a libéré 50 à 98 % d'hydrocarbure pétrolier qui avait adhéré sur divers types de sédiments marins (216,237).

Plusieurs décapants pour plancher dont trois à base d'ester méthylique d'huile de soja ont été testés par Massawe et coll. afin d'évaluer leur performance technique comparativement à un produit de référence (« Pro Strip »). Ce dernier contient de l'alcool benzylique et du 2-butoxyéthanol (107). Deux des produits à base d'EMAG d'huile de soja évalués (Soysolv II et Soysolv II Plus) ont donné de bons résultats aussi bien sur la céramique que sur le plastique. Leurs efficacités respectives étaient de 83 et 98 % comparativement à 95 % pour le Pro Strip (126,127).

Des nettoyeurs à graffiti à base d'EMAG sont également disponibles. Stack rapporte que le « SOYsolv[®] Graffiti Remover » (191), composé de soyate de méthyle et de lactate d'éthyle, est très performant pour le nettoyage de graffiti sur des surfaces non poreuses, peintes ou non (194). Hutchinson et coll. ont développé un nettoyeur à graffiti basé sur le canolate de méthyle (101). Un produit basé sur cette technologie (« EZ 3463 Graffiti Remover ») est commercialisé en Australie par la société DuPont²⁷.

Tapp et Sussel rapportent l'emploi du « Soy Power » (47), contenant entre 60 et 70 % de soyate de méthyle, pour le nettoyage de freins dans un atelier étasunien de réparation d'autobus (209). Toujours dans le domaine de l'automobile, une bombe aérosol contenant environ 25 % de soyate de méthyle et 75 % d'acétone (« Kyzen Aerosol Degreaser # 1 ») a été utilisée comme nettoyeur pour carburateur et système d'alimentation par injection. Ce produit a été testé lors d'une étude de l'IRTA dans plusieurs stations-services et concessionnaires automobiles avec de bons résultats tant au niveau de l'efficacité du nettoyage que des coûts (245). Stautz et coll. soutiennent que le nettoyage avec les EMAG n'est généralement pas adapté aux surfaces oxydées, aux produits de corrosion et à la calamine (195). La combinaison des EMAG avec un autre solvant peut toutefois permettre de nettoyer ce dernier type de salissure. Ainsi, le NDCEE²⁸ recommande l'emploi d'un mélange de 70 % de soyate de méthyle et 30 % de lactate d'éthyle

²⁷ Courriel de Leo J. Hyde (DuPont, North Sydney, Australia) à D. Bégin le 2008-01-06.

²⁸ National Defense Center for Energy and Environment (États-Unis). Voir : <http://www.ndcee.ctc.com>

pour le dégraissage de pièces de véhicules et d'avions souillées par des lubrifiants, des huiles ou de la calamine. Ce mélange commercialisé par Vertec Biosolvents (Downers Grove, IL) est utilisé en remplacement d'une coupe pétrolière (146). Le transporteur par autocar « Bus Danmark A/S » utilise le « Raps-cleaner » (SGC-Gruppen, Vejle) à base d'EMAG d'huile de colza additionné d'un émulsifiant pour nettoyer ses véhicules. Le produit est pulvérisé sur l'extérieur des autocars, laissé en place environ deux heures, le temps que l'intérieur de l'autocar soit nettoyé, puis rincé à l'eau. Avec cette procédure de nettoyage, même les résidus incrustés de bitume sont éliminés (235).

Des fabricants proposent maintenant l'utilisation des EMAG dans le domaine de la peinture. En effet, Challener rapporte que la compagnie Soy Technologies (Nicholasville, KY) utilise les EMAG d'huile de soja dans la formulation de diluants utilisables dans les peintures et teintures à base d'alkyde. Cette société propose également ses EMAG comme agent de coalescence²⁹ dans les peintures en phase aqueuse (38). Par ailleurs, dans une étude de marché parue en janvier 2009, l'USB souligne que les EMAG peuvent être employés comme liants aussi bien dans les peintures à l'huile que dans celles en phase aqueuse. Leur popularité croissante dans ce domaine provient de leur excellent pouvoir pénétrant dans des surfaces poreuses telles que le bois ou le béton mais aussi du fait qu'ils sont de faibles émetteurs de COV (165). Johansson et Johansson ont démontré que le canolate de méthyle peut remplacer une partie des solvants traditionnels dans la formulation de peintures thermodurcissables à base de polyester-méla mine pour le prélaquage en continu (106).

Les EMAG peuvent être utilisés dans l'industrie chimique de synthèse, En effet, Salehpour et coll. ont utilisé un EMAG d'huile de canola pour l'homopolymérisation du styrène et en remplacement de solvants toxiques comme le benzène et le toluène. En plus d'être écologiques, les auteurs soulignent que l'utilisation des EMAG comme solvant de polymérisation à haut point d'ébullition peut augmenter la productivité (184,185). Les EMAG peuvent aussi être employés pour la synthèse d'autres produits chimiques tels que les alcanolamides (utilisés notamment dans la fabrication de détergents, épaississants, germicides, renforçateurs de mousse) et les alcools gras (employés p. ex. dans la fabrication d'émulsifiants, plastifiants, tensioactifs) (74). Les EMAG en C₆-C₁₂ sont utilisés aux États-Unis comme régulateurs de croissance des plantes et agents chimiques d'écimage (219). Enfin, on retrouve maintenant des EMAG dans la composition de lubrifiants et d'huiles de coupe (97,147).

4.3.7 Banques de cas de substitution

Les banques de cas Cleantool³⁰ et Catsub³¹ contiennent plusieurs cas d'entreprises utilisant des esters d'acides gras. Ainsi, une dizaine de cas ont pu être répertoriés dans Cleantool. Dans la plupart de ces cas, les produits utilisés étaient des esters d'acide gras dérivés de l'huile de coco (p. ex. Estisol 242, Esticlean 298) sans qu'il ne soit précisé si ces esters étaient méthyliques ou pas. Les produits étaient utilisés pour nettoyer divers types de salissures (p. ex. cire, graisses, huiles minérales, lubrifiants, particules métalliques) sur plusieurs substrats (p. ex. acier,

²⁹ Adjuvant modifiant la nature viscoélastique des polymères en dispersion aqueuse durant le processus de formation du feuillet.

³⁰ Voir à l'adresse URL suivante : http://www.cleantool.org/fr/teilereinigung_reiniger_reiniger_08.php

³¹ Voir à l'adresse URL suivante : <http://www.catsub.dk/>

aluminium, fonte). Le nettoyage avec les esters dérivés d'huiles végétales a généralement été très bien coté tant au niveau de la qualité du travail réalisé que de la santé et de la sécurité du travail et de l'environnement. La banque de cas Catsub renferme quelques cas de substitution avec des produits à base d'huile de coco en plus des mêmes cas que Cleantool.

4.4 Coûts

Deux fabricants d'EMAG nous ont fourni les prix de leurs produits purs. La compagnie Stepan³² commercialise ses produits entre 2,80 et 3,09 \$ CAN/kg pour l'achat en barils de 200 L et 2,47 \$ CAN/kg pour l'achat en vrac. La compagnie Oleon³³ vend le Radia 7117 (cocoate de méthyle) à 2,93 \$ CAN/kg et le Radia 7064 (soyate de méthyle) à 2,36 \$ CAN/kg. Dans une étude de marché réalisée par Wildes pour l'USB, le prix pour le soyate de méthyle en vigueur en Octobre 2007 était égal à 1,70 \$ CAN/kg (244).

Notons que les prix des produits formulés à base d'EMAG peuvent évidemment varier selon la formulation et les entreprises qui les commercialisent.

³² Communication personnelle avec Michel Leduc, Stepan Canada, Mississauga, ON, 2009-04-22.

³³ Communication personnelle avec Tim Rush, Oleon Americas, Frisco, TX, 2009-05-11.

5. EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Le National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) a mené de 1981 à 1983 une vaste enquête sur les expositions chimiques (NOES³⁴, National Occupational Exposure Survey) dans 4490 lieux de travail étasuniens (187). Cette recherche ne comportait pas de mesurage mais uniquement des visites d'observation. Elle révèle que plus de 15 000 travailleurs étaient potentiellement exposés aux EMAG³⁵ d'huiles végétales dont près de 13 000 œuvraient dans l'industrie de la fabrication de machinerie et d'équipement, sauf électrique, et le matériel de transport. On retrouvait également dans cette branche industrielle plus de 27 000 travailleurs potentiellement exposés au laurate de méthyle et près de 15 000 travailleurs exposés à l'oléate de méthyle.

La revue de la littérature scientifique n'a pas permis d'identifier de données concernant l'exposition professionnelle aux EMAG par inhalation.

³⁴ <http://www.cdc.gov/noes/>

³⁵ Numéro CAS générique 68990-52-3 (esters méthyliques d'acides gras dérivés d'huile végétale).

6. MÉTABOLISME DES EMAG

Aucune étude sur l'absorption cutanée ou respiratoire des trois principaux EMAG faisant l'objet de cette monographie n'a été identifiée. Mattson et Nolen rapportent 100 % d'absorption de l'oléate de méthyle par la voie digestive chez le rat mâle dans une étude de bilan massique d'une durée de 10 jours où cet EMAG constituait 10 % du gras alimentaire (128). Les mêmes auteurs ont démontré dans une étude *in vitro* que les lipases³⁶ du rat accompagnées des sels biliaires hydrolysent rapidement l'oléate de méthyle (129). Les acides gras et le méthanol libérés suivent ensuite les voies métaboliques décrites plus bas.

Méthanol

La première étape du métabolisme du méthanol est l'oxydation en formaldéhyde qui se fait chez l'humain sous l'action de l'alcool déshydrogénase. Le formaldéhyde est converti en acide formique qui est ensuite transformé en formate et en ion d'hydrogène. Cette conversion du formaldéhyde en acide formique se fait en deux réactions. La première est une oxydation du formaldéhyde en S-formylglutathion en présence de glutathion réduit, oxydation qui est catalysée par un aldéhyde déshydrogénase dépendant de la coenzyme³⁷ NAD (nicotinamide adénine dinucléotide). La seconde réaction est la conversion du S-formylglutathion en acide formique (formate et ion hydrogène) catalysée par une thiolase. Il s'ensuit une transformation du formate en dioxyde de carbone; cette transformation dépend de l'acide folique par le biais du tétrahydrofolate (26,116).

Acides gras

Les acides gras quant à eux subissent une β -oxydation qui se déroule dans les mitochondries et qui conduit à la dégradation des chaînes d'acide gras en fragments d'acide acétique et à la production de coenzymes A³⁸. Chaque molécule d'acide acétique fusionne avec la coenzyme A pour former l'acétylcoenzyme A. L'acétylcoenzyme A suit ensuite le cycle de Krebs³⁹ et finit par être complètement oxydé en gaz carbonique et en eau avec dégagement d'énergie (125).

³⁶ Enzymes lipolytiques contenues dans le suc pancréatique.

³⁷ Une coenzyme est une molécule non protéinique qui dépend d'enzymes protéiniques principales et qui est indispensable à leur bon fonctionnement.

³⁸ La coenzyme A dérive d'une vitamine du groupe B.

³⁹ Le cycle de Krebs est une voie métabolique aérobie se déroulant dans les mitochondries. Il s'agit de l'oxydation des métabolites des aliments, de la libération du CO₂ et de la réduction des coenzymes.

7. TOXICOLOGIE

Peu d'études toxicologiques ont été publiées sur les trois EMAG faisant l'objet de la présente monographie (soyate de méthyle, canolate de méthyle, cocoate de méthyle). Rappelons que ces composés sont des mélanges de plusieurs EMAG, leur nature dépendant de la composition de l'huile végétale d'origine (voir l'annexe II). En conséquence et au vu de la paucité des données sur ces mélanges, certaines études rapportées plus bas concernent des EMAG spécifiques entrant à diverses concentrations dans la composition des trois principaux mélanges d'EMAG.

7.1 Doses létales chez l'animal

7.1.1 EMAG d'huile de soja

Le CSWG⁴⁰ rapporte une dose létale médiane (DL₅₀) orale supérieure à 17,4 g/kg (espèces non identifiées) pour le soyate de méthyle (52). Le fabricant Stepan rapporte une valeur de DL₅₀ orale chez le rat comprise entre 5 et 15 g/kg et une DL₅₀ par voie cutanée chez le lapin située entre 2 et 20 g/kg (198). De plus, des tests menés pour le compte de la compagnie AG Environmental Products (Omaha, NE) confirment que la DL₅₀ par voie cutanée chez le lapin est supérieure à 2 g/kg (214).

Aucune dose létale n'a été retrouvée dans la littérature concernant le linoléate de méthyle, l'EMAG majoritaire du soyate de méthyle. La banque de données européenne IUCLID⁴¹ rapporte une DL₅₀ par voie orale chez le rat excédant 2 g/kg pour l'oléate de méthyle, cette donnée provenant du fabricant Unichema (Merseyside, UK) (62). Cet EMAG est le deuxième en importance dans le soyate de méthyle.

7.1.2 EMAG d'huile de colza

Reece et coll. ont mené des essais de toxicité aiguë par voies orale et cutanée avec l'EMAG d'huile de colza. Ils rapportent une DL₅₀ par voie orale supérieure à 5 g/kg chez le rat albinos mâle et femelle. La DL₅₀ par voie cutanée était plus grande que 2 g/kg pour une exposition de 24 heures chez le lapin albinos mâle et femelle (175). L'EMAG d'huile de colza est composé majoritairement d'oléate de méthyle (DL₅₀ > 2 g/kg, voir § 7.1.1).

7.1.3 EMAG d'huile de coco

L'unique dose létale identifiée pour l'EMAG d'huile de coco provient de la fiche technique du Steposol C-48 fabriqué par la compagnie Stepan. Il s'agit d'une DL₅₀ par voie orale (espèce non identifiée) supérieure à 5 g/kg (201). Dans l'EMAG d'huile de coco, on retrouve principalement du laurate de méthyle pour lequel la DL₅₀ par voie orale chez le rat excède 2 g/kg, telle que rapportée dans la banque de données IUCLID par le fabricant Henkel (Düsseldorf) (61).

⁴⁰ Chemical Selection Working Group, United States Food and Drug Administration

⁴¹ International Uniform Chemical Information Database

7.2 Irritation de la peau et des yeux

Dans une étude sur l'effet irritant aigu du soyaate de méthyle sur la peau de lapins albinos selon la méthode OCDE 404 (159), la société Tox Monitor Laboratories (Oak Park, IL) rapporte une cote moyenne d'irritation pour les réactions cutanées (érythème et œdème) de 0,04, indiquant que cette substance est non irritante (213). Dans une étude sur l'effet irritant aigu du soyaate de méthyle sur l'œil de lapins albinos en procédant selon la version de 1987 de la méthode OCDE 405 (157), la société Tox Monitor Laboratories a classé cette substance comme étant légèrement irritante pour les yeux sur la base d'une cote moyenne de 4,0, la cote maximale possible étant égale à 110 (212).

La FDS d'un fabricant espagnol d'EMAG d'huile de colza indique que cette substance serait non irritante pour la peau chez le lapin selon la méthode OCDE 404 (94,159). Un distributeur allemand de produits chimiques rapporte dans sa FDS pour l'EMAG d'huile de colza que cette substance serait non irritante pour l'œil de lapin selon la méthode OCDE 405 (123,160).

Les consultants britanniques mandatés par la Commission européenne pour évaluer les substances existantes en vertu de la nouvelle réglementation REACH (168) n'auraient pas trouvé de données spécifiques à l'EMAG d'huile de coco quant à son potentiel irritant pour la peau et les yeux. Ils ont néanmoins indiqué par analogie que les EMAG en C₆-C₁₆ sont légèrement irritants pour la peau et les yeux alors que les EMAG en C₁₆-C₁₈ sont très irritants pour ces organes (59). Ces dernières données sont sans doute issues d'essais effectués par le fabricant Henkel (Düsseldorf) telles que rapportés dans la banque de données IUCLID pour les EMAG en C₁₆-C₁₈ (n° CAS 85586-21-6) (65). Or le fabricant en question a rapporté des données concernant l'ester méthylique de l'acide hexadécanoïque (C₁₆, palmitate de méthyle) et l'ester méthylique de l'acide octadécanoïque (C₁₈, stéarate de méthyle) par analogie avec les EMAG en C₁₆-C₁₈. Le premier serait effectivement très irritant pour la peau selon l'essai OCDE 404 alors que le deuxième serait modérément irritant d'après le même essai (65). Les essais conformes à la méthode OCDE 405 indiquent cependant que le palmitate et le stéarate de méthyle ne sont que légèrement irritants pour les yeux (65). Par ailleurs, puisque l'EMAG d'huile de coco contient environ 57 % de laurate de méthyle (C₁₂) (voir l'annexe III), il est de toute façon plus pertinent de rapporter les données de la société Henkel qui classe ce dernier comme modérément irritant pour la peau (OCDE 404) et légèrement irritant pour les yeux (OCDE 405), tel que rapporté dans la banque de données IUCLID (61).

La société Aldrich (St. Louis, MO) a obtenu une cote d'irritation moyenne pour les réactions cutanées (érythème et œdème) de 3,89 (OCDE 404) pour le laurate de méthyle (67), ce qui en ferait un irritant modéré. Une cote moyenne de 3,11 a été obtenue pour le linoléate de méthyle (67). Ces deux cotes placeraient ces EMAG dans la catégorie 2 (irritant pour la peau) du Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH) (164).

En citant une étude non publiée menée chez des volontaires par le fabricant Procter & Gamble (Cincinnati, OH), un regroupement de fabricants européens dans le domaine de la lipochimie soutient que la peau humaine serait moins sensible aux EMAG que celle des lapins (170). Une autre évaluation des EMAG a été soumise plus récemment par le CEFIC (European Chemical Industry Council) à l'Organisation maritime internationale. De façon générale, tous les EMAG

testés étaient légèrement à modérément irritants pour la peau de lapins. Par contre, aucun des EMAG testés chez des volontaires ne s'est révélé irritant pour la peau. Concernant l'irritation des yeux, tous les esters méthyliques testés chez le lapin étaient légèrement à modérément irritants, indépendamment de la longueur de la chaîne carbonée et du degré d'insaturation (72). La très grande majorité des données rapportées par le CEFIC proviennent cependant de documents non publiés, réalisés pour le compte de fabricants d'EMAG.

Stautz et coll. rapportent que des tests épicutanés réalisés chez des volontaires au laboratoire hambourgeois BioSkin⁴² avec une dizaine de nettoyants commerciaux a démontré que les nettoyants végétaux sont moins nocifs (pratiquement aucune réaction indésirable ou irritation légère) pour la peau que ceux à base de coupes pétrolières (rougeurs sévères) (195). Stautz et coll. n'indiquent pas la composition des nettoyants végétaux testés de sorte qu'il n'est pas possible de savoir s'ils contenaient des esters *méthyliques*.

Dans le cadre d'une étude transversale dans l'industrie allemande de l'imprimerie offset, les auteurs ont comparé avec un groupe témoin de travailleurs non exposés aux solvants (N = 242) deux groupes exposés aux nettoyants des presses, l'un (N = 258) utilisant des solvants à base pétrolière (essences minérales et produits à haut point d'ébullition), l'autre (N = 229) des esters dérivés d'huiles végétales (soit en tant que tels, soit en mélange ou en alternance avec des produits pétroliers). Divers examens dermatologiques ont été entrepris sur l'ensemble des travailleurs au niveau des mains et des avant-bras : observations (rougeurs, boutons...) et mesurages (test de la perte d'eau transépidermique⁴³, cornéométrie⁴⁴ et mesure du pH cutané). Lorsque l'on compare les résultats des divers examens entre les deux groupes exposés, on ne trouve pas de différence statistiquement significative. Cependant, selon les auteurs, il se dégage une tendance générale à des effets plus prononcés, notamment des rougeurs, chez les travailleurs exposés aux esters dérivés d'huiles végétales. Les auteurs indiquent ne pas pouvoir évaluer si ce résultat serait dû à un effet spécifique de ces produits. D'autres hypothèses sont évoquées : soit un nettoyage plus intensif de la peau qui serait la conséquence d'une durée de contact plus élevée de ces esters, soit la présence d'additifs (112).

7.3 Toxicité subchronique

Murray et coll. ont mené une étude d'une durée de douze semaines dans laquelle un groupe de cinq rats mâles et cinq rats femelles ont reçu une diète contenant cinq pour cent d'oléate de méthyle. Deux groupes de rats témoins recevaient une diète avec cinq pour cent d'huile de maïs ou une diète sans lipide. Une diminution de la prise de poids a été observée chez les rats femelles nourris à l'oléate de méthyle comparativement aux témoins nourris à l'huile de maïs. La prise d'aliments et l'efficacité alimentaire n'ont pas été modifiés par les diètes à l'huile de maïs ou à l'oléate de méthyle. Les auteurs rapportent une déficience en acide gras essentiel (acide

⁴² <http://www.bioskin.de/>

⁴³ Transepidermal Water Loss (TEWL). Ce test est utilisé pour évaluer la perte d'eau non attribuable à la sudation active, à partir de l'organisme au travers de l'épiderme vers l'atmosphère. C'est un indice du degré de protection de la couche cornée de la peau (171).

⁴⁴ La cornéométrie est une méthode de mesure (capacitance) du contenu en eau de la couche cornée de la peau (171).

linoléique), qualifiée de modérément sévère et entraînant une desquamation de la queue des animaux, après sept semaines chez les rats recevant l'oléate de méthyle (143).

Alfin-Slater et coll. ont étudié le déséquilibre en acide gras essentiel engendré chez le rat par une diète contenant environ un pour cent d'EMAG (100 mg/aminal/jour) pendant douze semaines. Onze EMAG en C₄-C₁₈ ont fait l'objet de l'étude : esters méthyliques des acides butyrique, caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, oléique, élaïdique⁴⁵, linoléique. Parmi ces EMAG, le caprylate de méthyle et l'élaïdate de méthyle ont causé une baisse significative de la prise de poids chez les rats mâles comparativement au groupe de rats témoins ayant reçu une diète sans lipide alors que le linoléate de méthyle a entraîné une prise de poids significative. Le linoléate de méthyle et l'oléate de méthyle ont entraîné une prise de poids significative chez les rats femelles. Chez les rats mâles, les diètes à l'oléate de méthyle et au linoléate de méthyle ont entraîné une élévation significative du cholestérol plasmatique total alors que la laurate de méthyle a entraîné une élévation significative du cholestérol libre dans le plasma. Les diètes au laurate de méthyle, à l'oléate de méthyle et au linoléate de méthyle ont causé une augmentation significative du cholestérol hépatique chez les rats mâles. Une augmentation significative des lipides hépatiques est rapportée chez les rats mâles ayant reçu une diète à ces trois EMAG. Les auteurs rapportent de la desquamation chez les rats mâles dans tous les groupes mais les animaux ayant reçu une diète additionnée d'EMAG saturés en C₁₀ (caprate de méthyle), C₁₄ (myristate de méthyle), C₁₆ (palmitate de méthyle) et C₁₈ (stéarate de méthyle) avaient des symptômes cutanés plus sévères que les autres. Chez les rats femelles, on ne rapporte aucun symptôme cutané chez les animaux ayant reçu une diète sans lipide et chez ceux ayant reçu une diète additionnée d'EMAG en C₄ (butyrate de méthyle) et en C₆ (caproate de méthyle). Les groupes de rats femelles nourris d'EMAG saturés en C₁₂ (laurate de méthyle), C₁₄ (myristate de méthyle), C₁₆ (palmitate de méthyle) et C₁₈ (stéarate de méthyle) ont développé une dermatose plus sévère que les animaux nourris d'EMAG saturés en C₈ (caprylate de méthyle) et C₁₀ (caprate de méthyle) et en EMAG insaturés en C₁₈ (oléate et linoléate de méthyle) (6).

7.4 Mutagénicité

Des résultats négatifs sont rapportés pour l'oléate de méthyle, le laurate de méthyle, le palmitate de méthyle et le stéarate de méthyle lors de tests de mutation réverse sur *salmonella typhimurium* (test d'Ames) (64,65,66). Pour l'ester méthylique de l'acide linoléique, les résultats étaient négatifs sauf pour la souche bactérienne TA 100 où un potentiel mutagène faible a été observé à hautes concentrations (64). Le fabricant Henkel (Düsseldorf) rapporte que le myristate de méthyle aurait un effet promoteur de la mutagénicité du méthylazoxyméthanol (n° CAS 590-96-5) dans l'essai de résistance à l'ouabaïne⁴⁶ dans des cellules V79 cultivées de hamster chinois (63). Dans le même type d'étude *in vitro*, Wey rapporte que le laurate de méthyle serait également un promoteur de mutagenèse. Par contre il n'a pas obtenu d'induction de l'activité de l'ornithine décarboxylase avec cet EMAG (243). L'induction de cette enzyme est considérée par Russell comme un bon marqueur de cancérogénicité (182).

⁴⁵ Isomère *cis* de l'acide oléique.

⁴⁶ L'ouabaïne (n° CAS 630-60-4) est un glucoside toxique (DL₅₀ = 14 mg/kg, rat), inhibiteur de Na⁺/K⁺ ATPase.

Lors du test des micronoyaux réalisé chez le hamster chinois, des EMAG en C₁₄-C₁₈ ont eu un effet anticlastogène (effet protecteur contre la rupture des chromosomes) (64). Renner a aussi observé cet effet lors d'expériences menées avec des EMAG en C₁₂-C₁₉ (176).

7.5 Cancérogénicité

Aucune étude de cancérogénicité n'a été publiée concernant les trois principaux EMAG faisant l'objet de la présente monographie. Une étude a été publiée concernant le potentiel cancérogène du stéarate de méthyle alors que trois études ont été publiées sur celui de l'oléate de méthyle. On retrouve ces deux EMAG individuels dans la composition des trois mélanges d'EMAG d'intérêt.

Deux groupes de 16 souris femelles Swiss-Webster ont reçu des injections sous-cutanées de 0,1 mL de tricaprilate de glycérol (n° CAS 538-23-8) contenant 5,0 ou 0,5 mg de stéarate de méthyle par injection dans la région inguinale, à raison d'une injection par semaine pendant 26 semaines. Les groupes de souris témoins recevaient uniquement du tricaprilate de glycérol ou ne recevaient aucun traitement. La période d'observation s'est poursuivie jusqu'au dix-huitième mois suivant le début de l'expérience. Les auteurs rapportent l'apparition de deux sarcomes sous-cutanés et deux tumeurs pulmonaires au quinzième mois chez les animaux exposés au stéarate de méthyle. Ils concluent que cette substance doit être considérée comme possédant un faible potentiel cancérogène pour le tissu sous-cutané chez la souris. (207). Ces résultats sont corroborés dans une autre étude expérimentale identique (229).

Dans le cadre d'une étude expérimentale sur la cancérogénicité de trois EMAG insaturés⁴⁷, Arffmann et Glavind ont exposé la peau de 35 souris ST/a mâles et femelles à 0,05 mL d'une solution 20 % v/v d'oléate de méthyle dans l'acétone, à raison de trois applications par semaine pendant un an. L'administration cutanée était effectuée dans la région interscapulaire. La période d'observation s'est poursuivie un an après la fin de l'exposition, jusqu'à la mort spontanée des animaux ou de leur euthanasie en raison de détresse tumorale. Les résultats indiquent que l'oléate de méthyle possède un faible potentiel d'induction de papillome (tumeur bénigne de la peau) et un faible effet promoteur de lymphome (tumeur maligne du tissu lymphoïde) tout en démontrant une certaine activité comme cancérogène complet (lymphome). Les deux autres EMAG avaient un potentiel cancérogène plus grand que l'oléate de méthyle (14).

Kiaer et coll. ont étudié la possibilité que l'oléate de méthyle soit un promoteur de la cancérogenèse chez la souris. À cet effet, les auteurs ont exposés pendant 84 semaines un groupe de 30 souris ST/a mâles et femelles à 15 mg d'oléate de méthyle par jour dans la diète des animaux qui avaient préalablement reçu une dose totale de 1,1 mg de N-oxyde de 4-nitroquinoléine (n° CAS 56-57-5) comme initiateur. Le deuxième groupe de rongeurs était exposé uniquement à l'initiateur alors que le troisième groupe d'animaux agissait comme témoin en n'étant exposé qu'à une diète standard. L'ingestion d'oléate de méthyle n'a pas fait augmenter le nombre relatif de souris ayant des tumeurs gastro-intestinales. Par contre, le nombre total de papillomes dans le préestomac des animaux était augmenté (109). Les mêmes auteurs ont également étudié la survenue de cancers chez la souris ST/a par injections sous-cutanées d'oléate

⁴⁷ 12-oxo-*trans*-10-octadécénoate de méthyle (n° CAS 21308-79-2), hydroxyoctadécadiénoate de méthyle (n° CAS 11068-01-2), oléate de méthyle.

de méthyle pendant deux ans, avec et sans initiateur (7,12-diméthylbenzo[a]anthracène, n° CAS 57-97-6). Aucune tumeur cutanée maligne chez les souris exposées uniquement à l'oléate de méthyle n'est rapportée par les auteurs. L'incidence des papillomes cutanés chez les souris exposées à l'oléate de méthyle qui avaient préalablement reçu une dose d'initiateur n'était pas augmentée par rapport aux groupes témoins (109).

Dans une étude expérimentale du cancer gastro-intestinal, Arffmann et coll. ont administré par intubation gastrique 60 doses de 0,1 mL d'oléate de méthyle dans 0,1 mL de trioléine (n° CAS 122-32-7) à un groupe de 30 rats mâles Wistar, à raison de deux doses par semaine. Les animaux ont été euthanasiés entre 594 et 612 jours après le début de l'expérience. Les auteurs ne rapportent la survenue d'aucune tumeur dans le groupe exposé et dans le groupe témoin non exposé (15).

7.6 Reprotoxicité

L'Institut national de recherche et de sécurité (INRS) a publié le guide DEMETER⁴⁸ (Documents pour l'évaluation médicale des produits toxiques vis-à-vis de la reproduction). Il s'agit d'un ensemble de fiches dont le but est de fournir une aide à l'évaluation du risque pour la reproduction lors d'expositions à des produits chimiques en milieu de travail. La fiche pour l'EMAG d'huile de soja indique qu'aucune donnée humaine ou animale n'est disponible quant aux effets sur la fertilité des hommes et des femmes, à la fœtotoxicité, aux effets sur le développement ou pendant l'allaitement et suite à une exposition postnatale. Les auteurs rappellent toutefois que le métabolisme de cette substance lors de l'ingestion peut conduire à la formation de méthanol dans l'organisme (103). Une fiche DEMETER est également disponible pour les EMAG en C₁₂-C₁₈ (N° CAS 68937-84-8) dans laquelle l'absence de données humaines et animales est également rapportée (102).

Face à l'absence d'études sur la reproduction et le développement des EMAG en C₆-C₁₂ utilisés comme régulateur de croissance des plantes et agent chimique d'écimage, le USEPA a jugé récemment qu'en se basant sur leur métabolisme, il n'était pas justifié d'exiger d'études expérimentales de cette nature chez l'animal de la part des fabricants (219).

⁴⁸ <http://www.inrs.fr/demeter/>

8. ENVIRONNEMENT

8.1 Devenir environnemental

Les spécialistes de la bibliothèque nationale de médecine des États-Unis résument dans la banque de données HSDB⁴⁹ (Hazardous Substances Data Bank) des données de la littérature concernant le devenir environnemental de l'oléate de méthyle, du myristate de méthyle et du laurate de méthyle. Il s'agit d'estimations générées notamment à partir de modèles structure-activité développés par le Syracuse Research Corporation (SRC⁵⁰, Syracuse, NY) pour la pression de vapeur, le coefficient de partage octanol-eau, le coefficient de partage carbone organique-eau et la constante de la loi de Henry. Les demi-vies des réactions de dégradation des trois EMAG dans l'atmosphère varient de quelques heures à environ une journée. Ils se dégraderaient également rapidement dans le sol par analogie avec les acides gras correspondants. Rejetés dans l'eau, ces EMAG auraient tendance à s'adsorber sur les particules en suspension et les sédiments. Ils auraient aussi tendance à se concentrer dans les organismes aquatiques (220,221,222).

La biodégradabilité facile de plusieurs EMAG a été mesurée selon le test 301D⁵¹ de l'OCDE (158). Les esters testés ont rapidement été dégradés, ce qui prouve selon Stautz et coll. qu'ils seront facilement dégradés dans l'environnement (195). Par ailleurs, le National Biodiesel Board (NBB) rapporte que l'EMAG d'huile de soja pur se dégrade à 85 - 88 % en 28 jours dans l'eau (145). Cette donnée concorde avec les résultats de biodégradabilité finale obtenus par Gateau et coll. (78) et ceux de Zhang et coll. (248). En effet, les tests de Gateau et coll. réalisés selon la méthode 301B⁵² de l'OCDE (158) sur plusieurs EMAG dont ceux de colza et de tournesol ont montré que ces composés se dégradent à plus de 87 % en 28 jours (78). Zang et coll. quant à eux ont évalué la biodégradabilité en 28 jours en utilisant la méthode EPA 560/6-82-003 (essai de dégagement de CO₂) et ont obtenu des valeurs situées entre 84,4 et 88,7 % pour les EMAG d'huiles de soja et de colza (248).

8.2 Effets sur l'environnement

Comme pour la section 7, les données concernant les effets sur l'environnement sont présentées pour les EMAG en mélange si elles sont disponibles mais aussi pour les deux EMAG individuels qui composent majoritairement chaque mélange.

8.2.1 EMAG d'huile de soja

Reece et coll. ont réalisé des études de toxicité aquatique avec le soyate de méthyle chez la daphnie et rapportent une concentration létale médiane (CL₅₀) de 332 ppm (175). Aucune donnée n'a pu être identifiée concernant les effets sur l'environnement de l'oléate et du linoléate de méthyle.

⁴⁹ <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

⁵⁰ <http://www.syrres.com/>

⁵¹ Biodégradabilité facile (Essai en flacon fermé)

⁵² Biodégradabilité facile, Essai de dégagement de CO₂ (Essai de Sturm modifié)

8.2.2 EMAG d'huile de colza

Gateau et coll. rapportent des valeurs de toxicité aquatique pour l'EMAG d'huile de colza. Ces valeurs sont exprimées en WAF⁵³ mg/L. Chez le poisson, la CL₅₀ (48h) mesurée est supérieure à 100 000 WAF mg/L. Chez la daphnie, la concentration efficace médiane (CE₅₀) mesurée est supérieure à WAF 1 000 mg/L pour une exposition de 48 heures, l'effet considéré étant l'immobilisation de la daphnie. La CE₅₀ est supérieure à 10 000 WAF mg/L chez l'algue pour une exposition de 72 heures, l'effet considéré étant l'inhibition de la croissance (78).

Les deux acides gras majoritaires dans l'EMAG d'huile de colza sont les mêmes que dans l'EMAG d'huile de soja à savoir l'oléate et le linoléate de méthyle pour lesquels aucune information sur les effets environnementaux n'a pu être trouvée.

8.2.3 EMAG d'huile de coco

Aucune donnée n'a été trouvée pour l'EMAG d'huile de coco. Les données pour le laurate et le myristate de méthyle sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1

Concentrations létales et efficaces pour le laurate et le myristate de méthyle

	Paramètre*	Espèce	Concentration (mg/L)	Référence
Laurate de méthyle N° CAS 111-82-0	CL ₅₀ (96h)	Crapet arlequin	> 1 000	(61)
	CL ₅₀ (48h)	Ide mélanote	1 700	
	CE ₅₀ ** (96h)	Algue	1,5	
Myristate de méthyle N° CAS 124-10-7	CL ₅₀ (96h)	Poisson zèbre	1 700	(63)

* CL₅₀ : concentration létale médiane; CE₅₀ : concentration efficace médiane

** L'effet considéré est l'inhibition de la croissance d'une algue microscopique dulcicole (*Scenedesmus subspicatus*)

8.3 Analyse du cycle de vie

Une analyse du cycle de vie (ACV) a été effectuée pour comparer des substances utilisées pour le nettoyage et le dégraissage dans l'industrie de la fabrication de produits en métal. Il s'agissait d'un mélange d'hydrocarbures désaromatisés, de l'EMAG d'huile de colza et du laurate d'éthylhexyle dérivé de l'huile de coco. Les résultats obtenus montrent que les deux esters dérivés d'huiles végétales sont préférables concernant la toxicité pour l'humain, la déplétion des ressources abiotiques (c'est-à-dire non renouvelables) ou la formation de smog. Ils sont moins préférables quand il s'agit de l'utilisation des terres, de l'eutrophisation, de la toxicité aquatique et de la production de déchets solides (le traitement des déchets n'est pas inclus dans l'ACV). Le

⁵³ Water Accomodated Fraction. Le WAF est utilisé lorsque l'on veut mesurer la toxicité aquatique de composés très faiblement hydrosolubles. Le produit que l'on veut tester est ajouté dans une solution nutritionnelle. La solution est agitée pendant 24 heures puis mise au repos pendant 4 heures. La phase collectée après décantation est appelée WAF et est utilisée pour réaliser les tests de toxicité chez le poisson ou la daphnie (78).

laurate d'éthylhexyle a de meilleurs résultats pour l'effet de serre et l'acidification alors que l'EMAG d'huile de colza a sensiblement le même score que le mélange d'hydrocarbures. Le fait que l'EMAG d'huile de colza soit fabriqué à partir de méthanol provenant de ressources non renouvelables abaisse son score pour l'appauvrissement des ressources. Par ailleurs, les auteurs ont testé la sensibilité de leurs résultats en abaissant la quantité d'esters d'huiles végétales nécessaire pour effectuer la tâche à 25 % de la quantité d'hydrocarbures. Ces quantités reflètent la situation dans le secteur de l'impression (la situation devrait être la même pour le nettoyage métallique) puisqu'une quantité moindre d'esters d'huiles végétales est utilisée du fait de leur bon pouvoir dissolvant et de l'absence de perte de produit par évaporation. Une fois cet ajustement fait, les deux esters améliorent leurs résultats en ce qui concerne l'effet de serre et l'acidification. (236).

Une ACV d'agents nettoyants utilisés en imprimerie, à base d'esters d'huiles de soja, de canola et de coco a également été réalisée par un centre de recherche de l'Université d'Amsterdam. Les résultats de cette étude montrent que les effets globaux pour l'environnement des trois produits sont l'eutrophisation à cause des fertilisants employés dans la culture des plantes oléagineuses, la percolation des pesticides dans l'eau souterraine ou encore la formation d'ozone troposphérique en raison de l'utilisation de n-hexane pour l'extraction des huiles végétales (174).

Précision enfin que les EMAG ne contribuent pas à l'effet de serre et ne sont pas des substances appauvrissant la couche d'ozone stratosphérique.

9. RÉGLEMENTATION ET RECOMMANDATIONS

9.1 Milieu de travail

Il n'existe actuellement aucune norme légale ou recommandation de valeur limite d'exposition professionnelle pour les EMAG.

Au Canada, les produits chimiques utilisés en milieu de travail sont régis par la Loi sur les produits dangereux et le Règlement sur les produits contrôlés. Conformément à ce dernier, les produits chimiques doivent être classés et étiquetés selon le Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail (SIMDUT). Les EMAG des huiles de soja, de canola et de coco ne répondent aux critères d'aucune des six catégories de matières dangereuses du SIMDUT. Cependant, le laurate de méthyle pris individuellement est classé dans la catégorie D2B (Matière toxique ayant d'autres effets, irritation de la peau chez l'animal) par la Commission de la santé et de la sécurité du travail (CSST) (51). Cette classification est basée sur les résultats de tests d'irritation cutanée chez le lapin, menés par la société étasunienne Aldrich, tels que rapportés par l'ECETOC (67).

Les EMAG sont des composés visqueux dont les déversements accidentels ou la présence continue de brouillards peuvent rendre les planchers glissants et ainsi provoquer des chutes. Les articles 6, 15 et 16 du RSST stipulent dans leur alinéa 2 que les voies d'accès aux bâtiments et les passages réservés aux piétons, les voies de circulation à l'intérieur d'un bâtiment et le poste de travail doivent être entretenus de façon à ne pas être glissants (90).

9.2 Environnement

9.2.1 Canada

9.2.1.1 Liste intérieure des substances (LIS)

Les EMAG⁵⁴ dérivés des huiles de soja, de canola et de coco sont présents sur la LIS. Les substances qui figurent sur cette liste n'ont pas à être déclarées à moins qu'elles ne soient proposées pour une nouvelle activité définie par l'article 80 de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement (LCPE) (81). Les substances qui ne figurent pas sur la LIS sont considérées comme nouvelles au Canada et doivent être déclarées en vertu du Règlement sur les renseignements concernant les substances nouvelles (substances chimiques et polymères) (82,85).

⁵⁴ Il s'agit des EMAG ayant les numéros CAS suivants : 67784-80-9 (soyate de méthyle), 68919-53-9 (EMAG dérivés du soja c.à.d. que les acides gras de l'huile de soja sont obtenus par hydrolyse puis estérifiés avec du méthanol, le produit final est donc exempt d'impuretés contrairement au précédent), 73891-99-3 (canolate de méthyle), 129828-16-6 (EMAG dérivé du canola et exempt d'impuretés), 61788-59-8 (EMAG de l'huile de coco).

9.2.1.2 Règlement sur la persistance et la bioaccumulation

Selon le Règlement sur la persistance et la bioaccumulation, une substance est bioaccumulable si son facteur de bioconcentration⁵⁵ (FBC) est supérieur ou égal à 5000 (83). Les FBC des EMAG d'huile de soja, de canola et de coco n'ont pas été publiés. Cependant, l'oléate de méthyle qui représente 23 % de l'EMAG d'huile de soja et 63 % de l'EMAG d'huile de canola, a un FBC estimé à 490 (222). Cela permet d'affirmer que l'oléate de méthyle n'est pas bioaccumulable en vertu de la LCPE. De même, le laurate de méthyle et le myristate de méthyle qui comptent pour 64 % de l'EMAG d'huile de coco ont des FBC estimés respectivement à 290 et 540 (220,221). Ces composés ne sont donc pas bioaccumulables en vertu de la LCPE. S'agissant de la persistance, le règlement stipule qu'une substance est persistante si sa demi-vie dans l'air est supérieure ou égale à 2 jours (83). La demi-vie de la réaction atmosphérique entre l'oléate de méthyle et les radicaux hydroxyles est de 7,5 heures alors qu'elle est de 2,1 heures pour la réaction avec l'ozone (222). Le laurate et le myristate de méthyle ont des demi-vies respectives de 29 et 24 heures pour leurs réactions de dégradation par les radicaux hydroxyles (220,221). Les trois substances ne sont donc pas persistantes en vertu de la LCPE.

9.2.1.3 Règlement sur le transport des matières dangereuses

Les EMAG d'huiles végétales qui font l'objet de ce rapport ne figurent pas nommément à l'annexe 1 du Règlement sur le transport des matières dangereuses (RTMD) et ne satisfont pas aux critères de classification visant l'inclusion à au moins l'une des neuf catégories de matières dangereuses (86). Ils ne sont donc pas soumis aux exigences du RTMD.

9.2.1.4 Liste des substances d'intérêt prioritaire

La LCPE stipule que les ministres de l'Environnement et de la Santé doivent dresser une Liste des substances d'intérêt prioritaire (LSIP) à évaluer afin de déterminer si elles sont toxiques et représentent un risque pour la santé des canadiens et l'environnement. Aucun EMAG d'huile végétale ne fait partie des 69 substances⁵⁶ qui composent la première et la deuxième LSIP.

9.2.2 Québec

9.2.2.1 Règlement sur la qualité de l'atmosphère

Les EMAG ne sont pas des solvants organiques photochimiquement réactifs en vertu de la définition du Règlement sur la qualité de l'atmosphère. Par conséquent, l'article 12c sur les émissions de composés organiques stipule qu'il n'est pas légalement possible d'émettre plus de 1 400 kilogrammes par jour ou 200 kilogrammes par heure d'EMAG dans le cas où ces EMAG ne sont pas soumis à un procédé de cuisson ou n'entrent pas en contact avec une flamme. Cette limitation ne s'applique cependant pas aux établissements de fabrication de solvants organiques ou de peintures, encres et adhésifs qui en contiennent (89).

⁵⁵ Rapport de la concentration dans l'organisme vivant sur la concentration dans le milieu.

⁵⁶ Voir : http://www.ec.gc.ca/RegistreLCPE/subs_list/Priority.cfm

9.2.2.2 Règlement sur les matières dangereuses

Le Règlement sur les matières dangereuses (RMD) (88) indique qu'une substance est considérée comme « matière toxique » si elle est visée aux articles 46 à 63 du Règlement sur les produits contrôlés (84). D'après la classification du SIMDUT, seul le laurate de méthyle est classé D2B, c'est-à-dire matière toxique ayant d'autres effets (voir § 9.1). Il est donc considéré comme « matière toxique » en vertu de l'article 3 du RMD.

9.2.3 Ville de Montréal

La Communauté métropolitaine de Montréal (CMM) a adopté le 14 novembre 2001 les règlements 87 et 90 de l'ancienne Communauté urbaine de Montréal. Ces règlements s'appliquent désormais sur l'ensemble de l'île de Montréal (41,42).

9.2.3.1 Règlement relatif à l'assainissement de l'air (Règlement 90)

Les EMAG utilisés pour des activités telles que le dégraissage de pièces métalliques sont assujettis à l'article 6 du Règlement 90 de la Ville de Montréal. Cet article prévoit que l'agent polluant doit être capté et conduit à un épurateur qui réduit son émission à l'atmosphère de 90 % ou 5 kg/heure et par usine (53). En outre, depuis le 21 août 2008, les imprimeries utilisant les procédés d'impression de flexographie ou de rotogravure sont assujetties à la réglementation n° 2007-42 de la CMM concernant la méthode de calcul pour la réduction des émissions atmosphériques de substances organiques (43).

9.2.3.2 Règlement relatif aux rejets des eaux usées dans les réseaux d'égout et les cours d'eau (Règlement 87)

Selon le Règlement 87, les EMAG sont considérés comme des « huiles et graisses totales », c'est-à-dire des substances extractibles des eaux usées par l'hexane normal⁵⁷. Ils sont donc assujettis à l'alinéa 6 de l'article 10 qui stipule qu'il est interdit de rejeter dans un réseau d'égout unitaire ou domestique un liquide ou une substance autre que celui provenant d'une usine d'équarrissage, d'un fondoir ou d'une buanderie et qui contient plus de 150 mg/L d'huiles et de graisses totales (54). De plus, l'alinéa 5 de l'article 11 du même règlement stipule qu'il est interdit de rejeter ou de permettre le rejet dans un réseau d'égout pluvial ou dans un cours d'eau d'un liquide ou d'une substance dont la demande biochimique en oxygène cinq jours (DBO₅) est supérieure à 30 mg/L. Les EMAG d'huiles de soja et de colza ont respectivement des DBO₅ égaux à $1,68 \cdot 10^6$ et $1,53 \cdot 10^6$ mg/L (248). Ces deux produits ne peuvent donc être rejetés dans les réseaux d'égout pluvial ou les cours d'eau de la Ville de Montréal.

À compter du 1^{er} janvier 2012, le Règlement numéro 2008-47 sur l'assainissement des eaux remplacera le Règlement 87. Ce nouveau règlement fixe des normes maximales de rejets de polluants selon le type de procédé de traitement utilisé dans la station d'épuration qui les reçoit. Ainsi, si le procédé de traitement de la station est physicochimique ou biologique, la concentration maximale permise est de 150 mg/L d'huiles et graisses totales. Si les rejets proviennent d'une buanderie industrielle et sont destinés à une station d'épuration utilisant un

⁵⁷ Conversation téléphonique avec Claude Lévesque (Communauté métropolitaine de Montréal), 2009-05-27.

procédé de traitement physicochimique ou biologique, la concentration maximale d'huiles et graisses totales est de 250 mg/L. Cette concentration est de 100 mg/L si les rejets proviennent d'une usine d'équarrissage ou d'un fondoir. Enfin, si les rejets sont destinés aux réseaux d'égouts pluviaux ou aux cours d'eau, la concentration maximale permise est de 15 mg/L, quelle qu'en soit l'origine (44).

10. PRÉVENTION

10.1 Premiers secours

Les premiers secours réfèrent aux soins prodigués à une personne blessée, tombée soudainement malade ou incommodée, avant l'arrivée du personnel médical. Probablement en raison de la faible toxicité des EMAG, aucun protocole d'intervention spécifique à suivre en cas d'intoxication n'a été identifié dans la littérature. Les utilisateurs d'EMAG et les secouristes doivent se référer en priorité à la FDS, notamment parce qu'une préparation commerciale peut contenir d'autres substances. Dans le cas des nettoyants usés, la présence de salissures toxiques doit également être prise en compte. Les intervenants doivent aussi se référer aux publications de la CSST concernant le secourisme afin de bien évaluer toute situation d'urgence (45,46). Par ailleurs, les fabricants d'EMAG et les formulateurs de préparations contenant des EMAG devraient consulter le document du Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail pour l'élaboration des consignes de premiers soins (36).

Les données présentées dans les FDS sont d'ordre relativement général, avec notamment le lavage de la peau contaminée en cas de projection cutanée, l'irrigation des yeux en cas de projection oculaire, l'éloignement de la source en cas de symptômes reliés à l'inhalation et la consultation d'un médecin en cas de persistance des symptômes (196,198).

10.2 Combustion spontanée

Même si leur point d'éclair excède 100 °C, l'utilisation des EMAG peut comporter un risque d'incendie dans certaines conditions. En effet, la présence de doubles liaisons dans la chaîne carbonée de ces molécules les expose à une réaction exothermique d'oxydation en présence de l'oxygène de l'air. Cette réaction est fonction notamment du nombre de doubles liaisons et de la surface de contact (119) entre la matière auto-échauffante⁵⁸ et l'air. À titre d'exemple, un chiffon de coton imbibé d'EMAG (grande surface de contact du liquide avec l'air en raison de sa dispersion dans un tissu, par ailleurs combustible), à base d'acides gras polyinsaturés (plusieurs doubles liaisons), jeté dans une poubelle (dissipation limitée de la chaleur produite par l'oxydation), constitue une situation à risque d'auto-échauffement, pouvant aboutir à une combustion spontanée. Ce phénomène est connu depuis longtemps dans l'industrie de la peinture avec l'huile de lin, un triglycéride basé principalement sur l'acide linoléique (polyinsaturé). Parmi les EMAG faisant particulièrement l'objet de cette monographie, ceux à base d'huile de soja (acide linoléique, polyinsaturé, majoritaire) seraient ainsi les plus à risque alors que ceux basés sur l'huile de canola (acide oléique, monoinsaturé) le seraient également mais dans une moindre mesure. Les EMAG à base d'huile de coco seraient les moins dangereux en raison d'une faible proportion d'EMAG insaturés. La National Fire Protection Association (NFPA) assigne à l'huile de lin une tendance élevée à l'auto-échauffement alors que les huiles de soja et de coco se voient respectivement attribuer des cotes modérée et très faible (148).

L'une des façons d'évaluer le degré d'insaturation des huiles végétales et de leurs dérivés est la mesure de l'indice d'iode, c'est-à-dire le nombre de grammes d'iode (I₂) requis pour saturer les

⁵⁸ Expression employée dans le chapitre 2.11 du SGH (164).

doubles liaisons d'un échantillon de cent grammes de matériau à l'essai. Le tableau 2 présente les indices d'iode de trois EMAG comparativement à celui de l'huile de lin.

Tableau 2

Indices d'iode de trois EMAG et d'une huile siccative

Substance	Indice d'iode %	Référence
Huile de lin	175 – 190 ^{**}	(3)
Soyate de méthyle	133,2 [*]	(92)
	120 - 140 ^{**}	(138)
Canolate de méthyle	97,4 [*]	(92)
	105 - 125 ^{**}	(139)
Cocoate de méthyle	8 - 12 ^{**}	(140)

^{*}Méthode DIN 5324/IP84/81 du Deutsches Institut für Normung (German Institute for Standardization)

^{**}Méthode AOCS Cd 1b-87 de l'American Oil Chemists' Society (Champaign, IL)

Afin de prévenir le risque de combustion spontanée dû aux EMAG, Stautz et coll. recommandent l'utilisation de formulations de nettoyeurs et dégraissants dont l'indice d'iode est en deçà de 60 (195).

10.3 Fuites accidentelles

Lors de déversement ou de fuite accidentelle, la zone concernée doit être immédiatement isolée et le personnel non autorisé tenu à l'écart. Les locaux doivent être ventilés avant d'y entrer. Les sources d'ignition doivent être éliminées. Des équipements de protection individuelle appropriés (voir § 10.5) doivent être portés lors du nettoyage. En cas de petit déversement, les EMAG peuvent être absorbés avec du sable ou tout autre matériau non combustible. S'il s'agit d'un déversement plus grand, il faut établir un barrage avant l'élimination ultérieure du liquide et prévenir son entrée dans les voies d'eau, les égouts ou les espaces confinés (196,198).

L'installation de planchers antidérapants comme le recommandent Stautz et coll. pourrait réduire les risques de chutes lors de déversements accidentels (195).

10.4 Manipulation et stockage

Tous les fabricants d'EMAG recommandent de les conserver dans un endroit sec et bien ventilé, à l'abri des oxydants forts, d'une flamme nue ou d'autres sources d'ignition. La société Stepan préconise le stockage de son soyate de méthyle à des températures se situant entre 10 et 49 °C (199). Le fabricant Lambent Technologies (Gurnee, IL) recommande l'entreposage de son canolate de méthyle dans la même fourchette de températures (114). Le fabricant Stepan prescrit une température de stockage plus restreinte pour son cocoate de méthyle (32 à 43 °C) (201). Le fabricant Procter & Gamble (Cincinnati, OH) recommande la mise sous azote (« nitrogen blanket ») de son mélange d'oléate de méthyle [65-75 %] et de palmitate de méthyle [23-32 %] en utilisant une pression du gaz inerte dans une fourchette de 1,7 à 3,4 kPa (172).

La société Procter & Gamble ainsi que la compagnie Stepan utilisent des contenants en acier au carbone pour leurs EMAG (172,203). Fabricant de biodiesel, la société Archer Daniels Midland (ADM, Decatur, IL) soutient que l'aluminium et le plastique renforcé de fibre de verre⁵⁹ sont des matériaux également compatibles avec son canolate de méthyle et son soyate de méthyle. Le contact de ces produits avec les matériaux suivant serait à éviter, p. ex dans les joints d'étanchéité : bronze, caoutchoucs naturel et nitrile, cuivre, étain, laiton, plomb, polyéthylène, polypropylène, zinc. Les polymères suivants seraient cependant compatibles : nylon, plastiques fluorés, téflon, Viton (copolymère de l'hexafluoropropylène et du fluorure de vinylidène) (4).

Les EMAG des huiles de soja et de canola étant insaturés, ils sont sujets à l'oxydation. Cela peut accentuer leur odeur et leur viscosité. Stautz et coll. soutiennent qu'à une température d'environ 40 °C, certains esters comme ceux à base de canola, ont une odeur qui peut constituer une nuisance dans les applications où ils sont manipulés à l'air libre (195).

Turley et coll. rapportent qu'un EMAG d'huile de colza et un ester isooclylique d'huile de coco purs ou en mélange avec d'autres hydrocarbures ont été conservés pendant cinq mois à la température ambiante et n'ont montré aucun signe de formation de polymères. Les auteurs soulignent que ce résultat semble logique puisque les huiles de colza, de soja, de coco et de palme peuvent être stockées pendant un minimum de cinq mois sans aucune détérioration (216).

10.5 Équipements de protection individuelle

L'article 45 du RSST stipule que « l'employeur doit fournir gratuitement au travailleur et s'assurer qu'il porte l'équipement de protection respiratoire prévu au Guide des appareils de protection respiratoire utilisés au Québec (115), publié par l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, tel qu'il se lit au moment où il s'applique » (87). Selon ce guide, le choix approprié d'un appareil de protection respiratoire (APR) dépend de la nature chimique, de l'état physique et de la concentration du contaminant dans l'air ainsi que de la valeur d'exposition admissible (VEA) de ce contaminant. Il n'est donc pas possible de recommander une forme de protection respiratoire selon le RSST, étant donné l'absence de VEA et de méthode de mesure pour les EMAG. Cependant, divers fabricants d'EMAG émettent des recommandations dans leurs FDS. Il est généralement indiqué qu'aucune protection n'est nécessaire à la température de la pièce. Toutefois, si de la vapeur et/ou du brouillard est généré, il est recommandé d'utiliser un appareil de protection respiratoire (APR) à épuration d'air. Un APR à approvisionnement d'air pourrait être requis si la concentration dépasse la capacité du respirateur à cartouche (35,166,167).

Puisque les EMAG sont de bons dégraissants, il est essentiel de se protéger la peau afin d'éviter la déperdition du sébum et l'irritation. Dans un contexte d'utilisation des EMAG sous la forme pulvérisée dans les serres, l'USEPA recommande le port d'une chemise à manches longues, de pantalons longs, de souliers et de chaussettes. Cette agence recommande également le port d'un respirateur contre les vapeurs organiques afin d'éviter une pneumonie chimique (219).

Le fabricant Stepan recommande l'utilisation de vêtements de protection, de gants imperméables ainsi que de lunettes de sécurité munies d'une visière s'il y a des risques d'éclaboussures. S'il y a

⁵⁹ Le plastique utilisé est généralement le polyester réticulé à partir de polyester insaturé.

présence de vapeurs ou d'irritation, l'utilisation d'appareils de protection respiratoire approuvés par le NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) pour les vapeurs organiques est recommandée (198).

La banque de données allemande Gestis, mise en ligne par le BGIA⁶⁰, fournit des informations concernant la protection individuelle lors de l'utilisation de certains EMAG (laurate de méthyle, myristate de méthyle, oléate de méthyle, linoléate de méthyle). Ainsi, pour les trois premiers esters, le port d'une blouse de laboratoire est recommandé alors que pour le linoléate de méthyle, le port d'un vêtement de protection ignifuge est nécessaire. Pour la protection des mains, le port de gants en caoutchouc nitrile (copolymère de butadiène et d'acrylonitrile), en caoutchouc synthétique fluorocarboné ou en polychlorure de vinyle est conseillé. Le port de gants en caoutchouc naturel, en néoprène ou en caoutchouc butyle (copolymère de l'isobutylène et de l'isoprène) est par contre déconseillé (28,29,30,31). Ces recommandations pour la protection cutanée sont compatibles avec les données rapportées par Nielsen et coll. concernant la résistance au gonflement de neuf matériaux (caoutchouc butyle, caoutchouc naturel, néoprène, nylon, polychlorure de vinyle, polypropylène, silicone, téflon, Viton) exposés pendant une semaine à 15 esters d'acides gras purs de source végétale (150,151).

Le port par les travailleurs de chaussures à semelles antidérapantes pourrait être nécessaire afin de réduire les risques de glissade.

10.6 Élimination de déchets

Puisque le soyate de méthyle et le canolate de méthyle sont couramment utilisés comme biodiesel, il s'en suit qu'ils peuvent être éliminés en les utilisant comme carburant ou par incinération, en comptant de surcroît sur une chaleur de combustion d'environ 40 MJ/kg, légèrement inférieure à celle du diesel traditionnel (132). La présence de salissure doit cependant être prise en compte et l'incinérateur doit satisfaire aux exigences des articles 68 à 68.7 du Règlement sur la qualité de l'atmosphère (89).

10.7 Recyclage

Les EMAG peuvent être recyclés par filtration ou par distillation sous vide. Selon Stautz et coll., la filtration est utilisée dans plusieurs entreprises de l'industrie de la fabrication de produits métalliques. Dans ce procédé, l'agent nettoyant passe au travers d'un circuit où les salissures solides sont retenues grâce à un filtre en cellulose puis séparées de la phase liquide. Le taux de filtration des EMAG dépend de leur viscosité : plus elle est faible plus le taux est élevé. Les salissures huileuses sont cependant dissoutes dans les EMAG. La grande capacité qu'ont les esters de dissoudre les huiles (entre 20 et 25 %) permet une longue durée de vie de l'agent nettoyant dont la décoloration ne réduit pas la performance de nettoyage. La distillation sous vide permet également le recyclage des EMAG. Dans ce cas, il faut qu'il y ait un minimum de 10 °C de différence entre les points d'ébullition des composés d'origine minérale présents dans les salissures et les esters végétaux. Sinon, ces composés d'origine minérale peuvent demeurer dans l'ester recyclé. Stautz et coll. citent l'exemple d'une entreprise dans le domaine de

⁶⁰ Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (German institutions for statutory accident insurance and prevention). Voir : <http://www.dguv.de/bgia/en/gestis/stoffdb/index.jsp>

l'imprimerie qui offre une technologie pour le recyclage par distillation des esters dérivés d'huiles végétales. Il s'agit d'une petite unité (entre 15 et 100 litres) qui peut être mobile ou stationnaire. La distillation sous vide d'un ester utilisé comme nettoyant et souillé avec des produits lubrifiants et des huiles de coupes a été testée dans cette unité. Le distillat obtenu contenait de fines particules en suspension, d'origine inconnue, ainsi qu'environ 2 % d'hydrocarbures. Des tests réalisés dans l'atelier de nettoyage ont montré que la réutilisation du distillat était possible et qu'elle ne posait aucun problème particulier (195).

10.8 Échantillonnage et analyse de l'air

Il n'y a pas de méthode publiée de prélèvement et d'analyse de l'air pour l'évaluation de l'exposition professionnelle aux EMAG.

10.9 Surveillance biologique de l'exposition

Aucune donnée concernant la surveillance biologique des EMAG d'huiles végétales n'a été trouvée dans la littérature scientifique.

10.10 Surveillance médicale

Aucune information relative à la surveillance médicale des travailleurs exposés aux EMAG n'a été trouvée dans la littérature.

11. DISCUSSION

11.1 Aspects techniques et financiers

Les EMAG sont des solvants pouvant remplacer les solvants organiques traditionnels dans de multiples applications comme le montre le § 4.3. Utilisés pour le nettoyage de 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 et graisses et de certaines autres salissures. Ainsi, la quantité de nettoyant nécessaire pour effectuer une tâche donnée est considérablement réduite (environ un tiers à un quart du volume de solvant précédemment utilisé). De plus, les EMAG laissent un film résiduel huileux sur les pièces nettoyées qui peut les protéger contre la corrosion. Cependant, s'il s'agit de nettoyage de précision ou s'il y a des étapes subséquentes au nettoyage (p. ex. application d'un revêtement sur le métal), une étape de rinçage est alors nécessaire. Celui-ci doit se faire avec un solvant organique si l'EMAG employé est un produit pur ou avec de l'eau si le produit contient un agent tensioactif ou s'il s'agit d'une émulsion (195). L'exigence de rinçage peut constituer un inconvénient majeur dans certains cas alors que l'utilisation directe d'un nettoyant aqueux peut être considérée comme une option plus avantageuse. Par conséquent, il serait juste de dire que l'emploi des EMAG est plus approprié pour le remplacement de coupes pétrolières dans le dégraissage de pièces très souillées, p. ex. le nettoyage d'engins à bitumer (169), plutôt que pour le nettoyage de précision (p. ex. plaquettes de circuits imprimés).

Des problèmes d'incompatibilité avec certains matériaux peuvent survenir lors de l'utilisation des EMAG. Ils peuvent causer le gonflement ou attaquer certains caoutchoucs et plastiques. Des tests de gonflement effectués pour comparer des EMAG et des solvants organiques (hydrocarbures désaromatisés en C₁₀-C₁₂) ont donné des résultats passablement similaires. Quelques divergences ont cependant été notées. Le caoutchouc de silicone et le caoutchouc butyle sont deux fois plus attaqués par les hydrocarbures que par les EMAG. Le néoprène est attaqué par les EMAG mais pas par les hydrocarbures. Notons également que le gonflement du caoutchouc est moindre lors de l'utilisation d'EMAG d'huile de colza en microémulsion par rapport à l'ester pur (195). Dans le secteur de l'imprimerie, il semble que les problèmes d'incompatibilité avec le caoutchouc soient résolus du fait de la longue expérience acquise en Europe. Les études menées par Bartlett et coll. dans plusieurs imprimeries britanniques n'ont montré aucun dommage sur le caoutchouc ni aucune usure de la plaque liés à l'utilisation de produits nettoyants à base d'EMAG⁶¹ (20). Lors de l'étude VOFAPro, les effets corrosifs de cinq esters sur plusieurs métaux ont été étudiés. Les résultats obtenus montrent que les EMAG purs n'ont pas attaqué le métal. De la corrosion a été observée uniquement avec deux produits dont l'un contenait un émulsifiant (nature non précisée) et l'autre était fabriqué à partir d'une huile minérale. Ces deux produits ont respectivement corrodé des métaux revêtus avec du zinc ou en contenant et de l'acier (195,235).

⁶¹ En Amérique du Nord, la société Arizona Chemical (Jacksonville, FL) propose un EMAG dérivé d'huile de tallöl pour la formulation de nettoyants de presses offset (18). Le tallöl (en anglais « tall oil ») est une résine obtenue comme sous-produit dans la fabrication de la pâte au bisulfite.

Les EMAG contenant des doubles liaisons, tels que ceux à base d'huile de canola et de soja, peuvent s'oxyder. Cette réaction peut intensifier la couleur de l'EMAG, accentuer son odeur et augmenter sa viscosité, la rendant moins mobile et plus difficilement applicable sur des pièces de géométrie complexe (195). Ce problème pourrait être réglé par l'ajout d'antioxydants lors de la formulation des produits. La plupart des auteurs ne faisait pas référence à cette possibilité pour pallier au problème d'oxydation de certains EMAG. Cependant, la FDS du dégraissant Glysol™ PC, commercialisé par la compagnie Workcell Systems Inc., indique la présence de moins de 1 % d'antioxydant dont la nature est toutefois confidentielle (247).

Puisque les EMAG étudiés sont des mélanges complexes et variables, les propriétés présentées dans l'annexe III sont parfois très différentes d'une source à l'autre, comme l'illustre les pressions de vapeur rapportées pour le soyate de méthyle. Certains paramètres sont issus de sources commerciales, particulièrement des FDS. Si l'on en juge par les erreurs ou omissions décrites dans la littérature concernant ces dernières (25,37), il serait prudent de vérifier auprès du fournisseur pour s'assurer de l'exactitude d'un paramètre donné, notamment pour des données critiques comme le point d'éclair.

S'agissant de l'aspect financier, certains auteurs indiquent que le prix d'achat de préparations à base d'EMAG est plus élevé comparativement aux solvants traditionnels. Turley et coll. parlent d'une différence de prix au litre pouvant aller jusqu'au quadruple entre des produits à base d'EMAG et des nettoyants traditionnels utilisés dans l'imprimerie (216). Stautz et coll. parlent d'un prix au litre deux à trois fois plus élevé lorsque l'on compare les esters dérivés d'huiles végétales aux nettoyants traditionnels à base d'hydrocarbures (195). 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 ou encore la possibilité de le recycler. La différence de coûts peut être totalement ou partiellement compensée par l'économie réalisée en termes de quantité de produit utilisée. En effet, seulement le tiers ou le quart du volume de solvant normalement utilisé est nécessaire lorsque l'on nettoie avec un produit à base d'EMAG (20,195,216). Par ailleurs, en raison de leur faible degré d'évaporation, les EMAG peuvent être recyclés par filtration ou par distillation fractionnée (voir § 10.7). De plus, la durée de vie des esters dérivés d'huiles végétales peut être très longue. Stautz et coll. donnent l'exemple du dégraissant Esticlean 298 (Estichem, Gadstrup, Danemark) contenant entre 75 et 90 % d'ester d'huile de coco. Soixante litres de ce produit ont été fournis à un atelier de nettoyage dans le cadre d'un projet pilote. Neuf mois après le début du projet, un échantillon de produit déjà utilisé a été prélevé et analysé. La proportion de salissures huileuses contenue dans l'échantillon était approximativement de 5 %. Si l'emploi du produit nettoyant se poursuivait jusqu'à ce qu'il contienne une proportion de salissures de 20 %, les auteurs estiment alors que sa durée de vie dans cet atelier serait de 3 ans. Dans ce même atelier, un produit nettoyant classé AIII⁶² était préalablement utilisé dans les mêmes conditions. Une quantité minimale de 200 L de ce produit était fournie tous les trois mois, ce qui conduit à une consommation de 2400 L pour 3 ans (195). Morris et Wolf rapportent de leur côté des prix d'achat nettement plus faibles pour des nettoyants à base d'EMAG que pour les solvants traditionnels employés en sérigraphie (135).

⁶² Classification allemande des liquides combustibles. Les substances classées AIII ont un point d'éclair situé entre 55 et 100 °C.

Lors de la mise en œuvre des EMAG, 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. Il est d'ailleurs possible que l'expérience négative rapportée par Morris et Wolf (135) (voir § 4.3.2) où une entreprise de sérigraphie a refusé de procéder à la substitution avec une préparation à base de soyate de méthyle en raison d'une efficacité de nettoyage insuffisante et de l'allongement de la durée de l'opération soit due à une période d'adaptation trop courte. Les EMAG ne donneront pas forcément les résultats escomptés dès leur première utilisation parce qu'il s'agit de produits différents des solvants traditionnels. Il est nécessaire que l'entreprise implante une approche essais-erreurs en consultant les fournisseurs des préparations chimiques et de l'appareillage afin de trouver les conditions optimales d'utilisation du nouveau produit (p. ex. dilution adéquate, compatibilité avec les matériaux). La norme canadienne concernant les nettoyeurs à blanchets et rouleaux en imprimerie offset (163) où l'on décrit les solvants comme devant nécessairement s'évaporer rapidement, illustre parfaitement le changement de paradigme à opérer lors de l'utilisation des EMAG par une modification en profondeur des méthodes de travail.

L'emploi de mélanges (EMAG additionné d'autres solvants) peut parfois résoudre des problèmes de nettoyage de salissures particulièrement coriaces. Alors que Stautz et coll. indiquent que le nettoyage aux EMAG n'est pas adapté pour l'enlèvement de la calamine (195), le NDCEE a démontré l'efficacité d'un mélange EMAG / lactate d'éthyle pour cette tâche (146).

11.2 Aspects relatifs à l'hygiène, la santé et la sécurité du travail et l'environnement

11.2.1 Exposition par inhalation

La revue de la littérature scientifique n'a pas permis d'identifier de données concernant l'exposition aux EMAG par inhalation en milieu de travail. Cependant, diverses considérations portant sur leur pression de vapeur saturante et leurs conditions d'utilisation peuvent servir à estimer cette exposition et son importance potentielle en termes d'effets sur la santé des travailleurs. Ainsi on peut distinguer trois situations : utilisation normale à température de la pièce, utilisation de produits chauffés, et pulvérisation des produits.

a) Dans les conditions normales d'utilisation à la température ambiante (25 °C) on peut estimer que les niveaux d'exposition aux vapeurs des EMAG seraient très faibles. En effet, en prenant le laurate de méthyle, l'EMAG le plus volatil contenu dans les trois mélanges d'EMAG à l'étude, il est possible de calculer la concentration maximale que cette substance peut atteindre dans sa phase vapeur, c'est-à-dire sa concentration de vapeur saturante. La pression de vapeur du laurate de méthyle à 25 °C étant égale à 0,55 Pa ($4,11 \cdot 10^{-3}$ mmHg) (223), sa concentration de vapeur saturante est donnée par l'équation suivante (21) :

$$C_{sat} = \frac{P_A}{P_{atm}} \cdot 10^6$$

où :

C_{sat} : Concentration de vapeur saturante en parties par million (ppm)

P_A : Pression de vapeur de la substance A (laurate de méthyle)

P_{atm} : Pression atmosphérique

$$C_{sat} = \frac{0,55}{101325} \cdot 10^6 = 5,4 \text{ ppm}$$

Connaissant la masse moléculaire du laurate de méthyle (214,35), sa concentration de vapeur saturante est égale⁶³ à 47 mg/m³. Notons que cette concentration est celle de la vapeur en équilibre avec son liquide, située tout près de la surface du liquide, la concentration dans la zone respiratoire d'un travailleur se situant à un niveau beaucoup plus faible. Mulhausen et Damiano (142) estiment que cette dilution se situe entre 10 et 10 000 fois, ce qui amènerait à des niveaux de vapeur très faibles, entre 5 mg/m³ et 5 ug/m³. Les autres EMAG, moins volatils, auraient des concentrations sous forme de vapeur encore plus faibles.

b) L'utilisation de produits chauffés pourrait amener à des niveaux d'exposition plus élevés aux EMAG. En effet la pression de vapeur saturante des liquides organiques augmente de façon importante avec la température. En reprenant l'exemple du laurate de méthyle, le plus volatil des EMAG individuels présents dans nos produits, on peut calculer une concentration de vapeur saturante approximative de 3 000 mg/m³ à 75 °C (230). Cette température est la plus élevée rapportée dans la littérature pour le dégraissage de pièces métalliques à l'aide d'un mélange d'EMAG dérivé de l'huile de coco (voir § 4.3.1). Ceci pourrait amener, après dilution, à une concentration entre 0,3 et 300 mg/m³ dans la zone respiratoire à la température de la pièce. La concentration de vapeur saturante étant de 47 mg/m³ à 25 °C, une partie de l'EMAG pourrait être sous forme de brouillard, les vapeurs en sursaturation s'étant condensées. En ce qui concerne les EMAG moins volatils en 18 carbones retrouvés dans les EMAG de soja ou de colza, les pressions de vapeur saturante, environ 100 fois plus faibles que pour le laurate de méthyle (230), amèneraient à des concentrations encore plus faibles, inférieures à 3 mg/m³ dans la zone respiratoire sous forme de brouillard et/ou de vapeur. On peut donc évaluer que seulement le chauffage à relativement haute température de l'EMAG d'huile de coco pourrait mener à des niveaux importants de brouillard dans la zone respiratoire des travailleurs. Quant à la vapeur, les niveaux pourraient atteindre la valeur de saturation, soit 47 mg/m³ dans le cas du laurate de méthyle, et moins de 1 mg/m³ dans le cas des EMAG moins volatils.

c) Les niveaux d'exposition professionnelle aux EMAG les plus élevés pourraient se retrouver s'il s'agit de produits appliqués par pulvérisation, générant ainsi des brouillards⁶⁴ pouvant être inhalés par l'utilisateur et les autres personnes situées à proximité. Bien qu'une certaine volatilisation des brouillards sous forme vapeur puisse avoir lieu, notamment pour un EMAG plus volatil comme le laurate de méthyle, on ne peut exclure des niveaux de brouillard importants dépendant du procédé de pulvérisation et de la proximité du travailleur de la source.

⁶³ Concentration en mg/m³ à 25 °C = [(concentration en ppm) x (masse moléculaire de la substance)] ÷ 24,45 (2).

⁶⁴ Un brouillard d'EMAG pourrait aussi être généré s'il y a du bullage (« bubbling ») émis p. ex. lors de l'utilisation d'un bain aux ultrasons, du moussage (« foaming ») p. ex. en présence de certains agents tensioactifs dans des fontaines de dégraissage et à l'occasion d'éclaboussures.

En l'absence de données sur les niveaux d'exposition il serait possible de les estimer de façon plus précise que le simple modèle de saturation-dilution, en modélisant diverses situations de travail en fonction de la température, du procédé, de la configuration du poste de travail, de la ventilation (108). Il n'entraîne pas dans les objectifs du présent travail de réaliser de telles modélisations.

11.2.2 Exposition cutanée

Une voie d'exposition importante pour les EMAG en milieu de travail demeure probablement le contact cutané. Selon Sutton et coll., l'utilisation dans les imprimeries de produits nettoyants émettant peu ou pas de COV comme les EMAG réduit ou élimine l'exposition par inhalation des travailleurs à des substances dangereuses. Cependant, l'exposition par contact cutané n'est pas supprimée et pourrait même être accrue si ces travailleurs n'utilisent pas de gants adéquats. Les auteurs soulignent que les solvants qui ne s'évaporent pas rapidement pourront rester de façon prolongée sur la peau et ainsi être absorbés en quantité appréciable (206). Aucune étude n'a cependant été publiée sur le passage percutané des EMAG. Il est donc essentiel de porter les équipements de protection individuelle appropriés afin de minimiser l'exposition cutanée.

Les données rapportées par les fabricants indiquent que les EMAG sont des irritants cutanés modérés chez l'animal. Les études indépendantes rapportées par Stautz et coll. (195) semblent être en contradiction avec celles de Korinth et coll. (112) concernant l'irritation de la peau humaine induite par des préparations commerciales contenant des EMAG mais aucun auteur n'a spécifié la composition exacte des produits testés.

En conclusion, il est raisonnable de considérer les EMAG comme des irritants cutanés modérés chez l'humain pour lesquels il serait également souhaitable d'établir les paramètres de la pénétration cutanée.

11.2.3 Toxicologie et sécurité du travail

Les études anciennes de toxicité subchronique rapportées (voir § 7.3) apparaissent peu pertinentes pour le milieu de travail, ayant été réalisées par voie orale avec des doses massives d'EMAG. Cette observation est la même que celle d'Engelund et Mikkelsen (68).

Les essais de mutagénicité rapportés indiquent généralement l'absence de potentiel mutagène. Certains EMAG ont plutôt démontré un effet anticlastogène lors d'essais effectués chez le hamster (64,176).

L'étude de Swern et coll. a démontré un faible potentiel cancérigène du stéarate de méthyle par injection sous-cutané chez la souris (207). Le véhicule de gavage utilisé dans leur étude était le tricaprilate de glycérol (trioctanoate de propane-1,2,3-triol, n° CAS : 538-23-8). Le National Toxicology Program (NTP) a jugé cette substance inadéquate comme véhicule de gavage chez le rat dans les études de toxicité chronique en raison notamment de la survenue d'adénomes dans le pancréas et de papillomes dans l'estomac antérieur des animaux (154). Par ailleurs, Robens et coll. indiquent que de nombreuses substances ont causé l'apparition de sarcomes aux sites d'injection sous-cutané à répétition et que cette méthode d'administration n'est valide pour

étudier le potentiel cancérigène d'une substance que si les tumeurs apparaissent sur un site éloigné de l'endroit de l'injection (178). En outre, Lu affirme que le produit à tester doit être administré à l'animal par la voie de l'exposition chez l'humain (122), ce qui n'est manifestement pas le cas dans l'étude en question (207).

Le fait que les EMAG démontrent peu de toxicité intrinsèque ne signifie pas forcément que leur utilisation est sans risque. En effet, les produits à base d'EMAG commercialisés sont souvent des mélanges pouvant contenir des agents tensioactifs ou d'autres solvants. On peut citer comme exemple le SoyGold 2000, à base de soyate de méthyle, qui contient de 1 à 5 % de nonylphénol éthoxylé (241). Ce tensioactif peut causer des effets allergènes (118) et est considéré comme un perturbateur endocrinien (70). D'autres produits à base d'EMAG sur le marché contiennent de la N-méthyl-2-pyrrolidone⁶⁵ (71,153,210), du lactate d'éthyle (191,197,232) ou du d-limonène (60,211). Il est donc important de consulter les FDS des produits utilisés afin d'identifier le cas échéant les autres composés en présence et de s'informer par rapport aux risques qu'ils pourraient présenter. Stautz et coll. font des recommandations concernant les critères que devraient satisfaire les produits à base d'esters d'huiles végétales utilisés comme nettoyants pour le métal. Selon eux, ces produits devraient contenir au moins 75 % d'esters d'huiles végétales, avoir un point d'éclair supérieur à 100 °C, une pression de vapeur inférieure à 10 Pa à 20 °C et enfin ne pas contenir d'additifs toxiques (p. ex. agents cancérigènes ou sévèrement allergènes) (195).

Les EMAG ont des points d'éclair élevés, se situant généralement au-dessus de 100 °C (voir l'annexe III). Ce sont donc des solvants ininflammables (au-delà de la classe 4 du SGH), ce qui peut réduire de façon considérable les risques d'explosion et d'incendie en milieu de travail. Lorsqu'on utilise des solvants inflammables, des mesures doivent être prises afin de protéger les travailleurs contre les incendies. Des économies pourraient donc être réalisées en remplaçant un solvant inflammable par un EMAG. Cependant, même s'ils sont ininflammables, certains EMAG peuvent comporter un risque de combustion spontanée (voir § 10.2) en raison de la présence de doubles liaisons dans leur chaîne carbonée. Selon Stautz et coll., l'utilisation de nettoyants à base d'esters d'huiles végétales dont l'indice d'iode est inférieur à 60 pourrait prévenir ce risque (195). Or, parmi les trois EMAG sur lesquels ce rapport a essentiellement porté, à savoir les EMAG d'huiles de soja, de colza et de coco, seul ce dernier a un indice d'iode inférieur à 60. Les produits à base d'EMAG disponibles sur le marché étant des mélanges, leur indice d'iode risque cependant d'être réduit. La recommandation de Stautz et coll. devrait toutefois être validée car elle n'est pas formellement (quantitativement) justifiée par ses auteurs (195).

L'utilisation des EMAG introduit un nouveau risque à la sécurité sur le milieu de travail. En raison de leur viscosité, les déversements accidentels d'EMAG peuvent provoquer des glissades et des chutes. Afin de réduire ces risques, Stautz recommande l'installation de planchers antidérapants dans les ateliers de nettoyage (195).

⁶⁵ La N-méthyl-2-pyrrolidone est classée par l'UE dans la catégorie 2 des substances toxiques pour la reproduction (224).

11.2.4 Valeurs limites d'exposition et risque sanitaire par inhalation

Nous avons vu que les EMAG dans l'air pourraient se retrouver sous forme de vapeur ou de brouillard. Il n'y a pas de valeur limite d'exposition publiée pour ces substances sous une forme ou sous l'autre. En l'absence de VLE pour les EMAG sous forme vapeur, il est néanmoins possible de faire un estimé de l'importance sanitaire de cette exposition en tenant compte du métabolisme libérant du méthanol par hydrolyse des EMAG. En choisissant le laurate de méthyle pour maximiser à la fois la volatilité et la quantité de méthanol libéré par mole d'EMAG⁶⁶, et en prenant la concentration de vapeur saturante de 47 mg/m³ à 25 °C qui est la concentration maximale de vapeur atteignable en zone respiratoire d'un travailleur (que le procédé soit chauffé ou non) il est possible d'estimer à 70 mg la quantité maximale de méthanol disponible après huit heures dans l'organisme d'un travailleur exposé⁶⁷. Ceci est très inférieur au 2 620 mg de méthanol qui seraient absorbés par un travailleur exposé à la valeur limite d'exposition professionnelle recommandée par l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) pour le méthanol (262 mg/m³) pour une période de huit heures, afin de prévenir une atteinte oculaire par voie systémique (2). On peut donc raisonnablement conclure que l'exposition aux vapeurs des EMAG n'induirait pas d'effet délétère relié au méthanol qui serait libéré de ces molécules.

Il n'y a pas non plus de VLE ou de recommandation de VLE pour les brouillards d'EMAG. Il est recommandé alors de procéder par analogie en attendant qu'une recommandation soit élaborée par les organismes compétents. L'ACGIH recommandait jusqu'en 2005 une TLV⁶⁸ de 10 mg/m³ pour les brouillards d'huile végétale. Cette valeur était recommandée afin de minimiser les risques liés aux surfaces glissantes et au manque de visibilité dans le milieu de travail. Elle a été retirée à partir de 2006 pour raisons de données insuffisantes (1). Au Québec, la valeur de 10 mg/m³ est toujours la norme en vigueur pour les brouillards d'huile végétale selon le RSST (90). Bien que les EMAG ne soient pas des huiles végétales, cette norme est probablement la plus proche que l'on puisse évoquer dans le contexte réglementaire. Elle coïncide également avec la norme de 10 mg/m³ des poussières non classifiées autrement (PNCA) du RSST, bien que la définition de poussière n'inclue pas les aérosols liquides. De son côté l'ACGIH recommande une TLV générique de 10 mg/m³ (inhalable) et 3 mg/m³ (respirable) pour les particules (insolubles ou faiblement solubles) sans autres précisions⁶⁹ (2). À première vue les EMAG pourraient remplir les conditions énoncées par l'ACGIH pour les substances rentrant temporairement dans cette catégorie, en attendant qu'une TLV leur soit assignée. Cependant il apparaît que la TLV de l'ACGIH probablement la plus proche serait celle de 5 mg/m³ pour les brouillards d'huiles minérales (2), ceux-ci étant les plus proches des EMAG de par leurs propriétés physicochimiques. Une méthode de prélèvement et d'analyse de l'air a été développée par NIOSH (121) et pourrait éventuellement servir, après validation, pour le mesurage des brouillards d'EMAG.

⁶⁶ La masse moléculaire du laurate de méthyle est égale à 214,35 alors que celle de l'oléate de méthyle, un EMAG plus lourd, est de 296,49.

⁶⁷ Un travailleur industriel moyen respire 10 m³ d'air dans une journée de travail de 8 heures (58).

⁶⁸ Threshold Limit Value

⁶⁹ Particles (insoluble or poorly soluble) Not Otherwise Specified (PNOS)

Finalement, il serait souhaitable qu'une démarche complète d'élaboration de VLE soit entreprise qui soit spécifique aux EMAG sous forme de vapeur ou de brouillard. Ce n'était pas l'objectif du présent travail. Il serait particulièrement opportun que des données soient recueillies sur la toxicité par inhalation, et pas seulement par la voie orale, sachant que ces substances ont un certain caractère irritant.

En conclusion sur le risque par inhalation relié aux EMAG en milieu de travail il apparaît faible lors d'une utilisation normale à température de la pièce. Mais, malgré leur faible volatilité, lorsque les EMAG sont utilisés à température élevée ou dans des procédés impliquant p. ex. une nébulisation, il y a un potentiel de génération de vapeurs et surtout de brouillards. En l'absence de VLE validées, il est prudent de recommander dans ces cas, à l'instar des fabricants, l'utilisation de moyens de protection respiratoire (voir § 10.5) et même de ventilation, notamment en zone confinée (166). La validation d'une méthode de prélèvement et d'analyse de l'air pour quelques EMAG spécifiques représentatifs permettrait de mieux documenter l'exposition réelle en fonction des procédés, ainsi que l'efficacité des moyens de protection.

11.2.5 Environnement

Les EMAG ont très peu d'effets dommageables sur l'environnement. Ils ne sont ni persistants, ni bioaccumulables et leur concentration létale pour les organismes aquatiques est élevée. La seule donnée qui semble préoccupante est la valeur de 1,5 mg/L dans un essai de toxicité aquatique aiguë (156) pour le laurate de méthyle, fournie par le fabricant Henkel (61). Il s'agit d'un essai d'inhibition de la croissance d'une algue microscopique d'eau douce (*Scenedesmus subspicatus*), une espèce reconnue comme très sensible (180). La valeur de 1,5 mg/L place le laurate de méthyle dans la catégorie « toxicité aiguë II » du SGH⁷⁰ (164). Cet EMAG se retrouve cependant uniquement dans le cocoate de méthyle.

Les résultats des ACV rapportés au § 8.3 rappellent que la production des huiles végétales utilisées dans la fabrication des EMAG est préoccupante en raison notamment de l'eutrophisation engendrée par la culture des plantes oléagineuses. Il faut cependant rappeler que les EMAG utilisés comme solvant ne représentent qu'une infime portion par rapport à ceux employés comme biocarburants. De plus, l'ampleur de ce problème peut être réduite par l'utilisation d'EMAG obtenus à partir d'huiles végétales et animales de postconsommation, comme le biodiesel produit p. ex. chez Rothsay (Sainte-Catherine, QC)⁷¹. Le méthanol, employé dans le procédé d'estérification ou de transestérification menant aux EMAG, est également ressorti comme un facteur négatif puisqu'il est synthétisé à partir d'une ressource non renouvelable (le méthane du gaz naturel) (69). Ce problème pourrait être réglé par l'utilisation du méthanol produit à l'aide d'un procédé écoefficace de gazéification thermo-chimique de la

⁷⁰ Afin de qualifier cette catégorie pour mieux apprécier le risque, il est possible de comparer les trois catégories de toxicité aquatique aiguë du SGH avec celles de la Directive européenne 67/548/CEE (annexe VI) qui utilise les mêmes critères de classification : la catégorie « toxicité aiguë I » (SGH) correspond à celle qualifiée de « très toxique » (Directive), la catégorie « toxicité aiguë II » (SGH) correspond à celle dite « toxique » (Directive) et la catégorie « toxicité aiguë III » (SGH) correspond à la catégorie dite « nocif » (Directive) (http://ec.europa.eu/environment/chemicals/dansub/pdfs/annex6_fr.pdf).

⁷¹ <http://www.rothsaybiodiesel.ca/Francais/home.aspx>

biomasse et des déchets ménagers triés, tel que proposé par la société Enerkem⁷² (Montréal, QC) (113).

À l'instar des biocarburants à base d'huiles végétales, les esters dérivés d'huiles végétales utilisés comme solvants pourraient avoir des effets indésirables en ce qui concerne la pauvreté et la sécurité alimentaire (73). Il faut cependant rappeler à nouveau que l'utilisation comme solvant n'est qu'une faible fraction de l'utilisation totale pour ces produits. Enfin, puisque certaines huiles végétales (p. ex. canola, soja) peuvent être extraites de plantes cultivées à partir d'organismes génétiquement modifiés⁷³ (OGM), la question de l'impact de l'utilisation des OGM sur la santé et l'environnement mériterait d'être étudiée. Hug recense en effet divers problèmes potentiels de natures sanitaire, environnementale et éthique de l'usage des OGM (100). Cette problématique n'a cependant pas été abordée dans le présent rapport puisqu'elle aurait mérité un traitement dépassant largement les objectifs de l'étude.

⁷² <http://www.enerkem.com>

⁷³ <http://www.ogm.gouv.qc.ca/>

12. CONCLUSION

Les EMAG sont utilisés avec succès dans plusieurs applications, en remplacement des produits traditionnels : agent de démoulage, décapant, dégraissant, encre, lubrifiant, nettoyant, peinture. Leur mise en œuvre exige cependant une modification des méthodes de travail. À l'encontre des solvants pétroliers, les EMAG 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 (55). Leur toxicité apparaît comme étant faible. Quoique combustibles, ils sont pratiquement ininflammables. Le potentiel d'inhalation des EMAG en milieu de travail est très faible à moins de les nébuliser, de les chauffer ou d'employer tout autre procédé générant un brouillard ou une vapeur. Dans ces cas, il serait nécessaire de ventiler les lieux de travail ou de porter un APR. Puisqu'ils sont de bons dégraissants et des irritants modérés de la peau, la protection cutanée est requise. Leur nature huileuse peut rendre les planchers glissants. Un revêtement de sol antidérapant pourrait alors être nécessaire. En raison de l'utilisation croissante des EMAG à la fois comme solvants et biocarburants, il est souhaitable que soient établies des méthodes de mesurage et des valeurs limites d'exposition professionnelle pour les EMAG les plus courants sous forme de brouillard et de vapeur.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ACGIH (2005) **TLVs and BEIs Based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices**. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, OH
- [2] ACGIH (2009) **TLVs[®] and BEIs[®] Based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices**. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, OH
- [3] ADM (2004) **Linseed Oils**. Archer Daniels Midland, ADM Specialty Oils & Fats, Red Wing, MN
- [4] ADM (2007) **Biodiesel Technical Information**. Archer Daniels Midland, Decatur, IL
- [5] Alais, C.; Linden, G.; Miclo, L. (2003) *Lipides*. In: **Biochimie alimentaire - 5^e édition de l'abrégé**, pp. 51-71. Dunod, Paris
- [6] Alfin-Slater, R.B.; Morris, R.S.; Hansen, H.; Proctor, J.F. (1965) Effects of Non-essential Fatty Acids on Essential Fatty Acid Deficiency. **Journal of Nutrition** **87**(2):168-172
- [7] Alleman, T.L.; McCormick, R.L. (2006) **Analysis of Coconut-Derived Biodiesel and Conventional Diesel Fuel Samples from the Philippines, Task 2 Final Report, Milestone Report NREL/MP-540-38643**. United States Department of Energy, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/20060101_gen368l.pdf, page Web consultée le 2009-08-05
- [8] Anonymous (4 February 2005) **Material Safety Data Sheet - SoyGold 2500 Rinseable solvent**. AG Environmental Products, Omaha, NE, http://www.soygold.com/products/solvents/SG2500/SG2500_MSDS.pdf, page Web consultée le 2009-05-20
- [9] Anonymous (2009) **CE 110 - Methyl Canolate - Technical Data Sheet**. Ag Environmental Products L.L.C., Omaha, NE, http://www.soygold.com/products/solvents/CE110/ce110_techdata.htm, page Web consultée le 2009-10-13
- [10] Antoine, J.-P.; Marcilloux, J. (1999) Bioflux, Bioflex: une évolution majeure des liants bitumineux de répannage. **Revue générale des routes** **779**(Décembre):30-32
- [11] Antoine, J.-P.; Marcilloux, J. (2005) Liants anhydres de répannage ou d'enrobage: la route se met au vert. **Oléagineux, Corps gras, Lipides** **12**(4):304-307
- [12] Antoine, J.-P.; Pelon, M. (2000) Bioflux, Bioflex - La région Aquitaine adopte les liants de répannage écologiques. **Revue générale des routes** **787**(Septembre):93-95
- [13] Arcand, R.; Labrèche, F.; Stock, S.; Messing, K.; Tissot, F. (2001) *Chapitre 26 - Travail et santé*. In: **Enquête sociale et de santé 1998 - 2^e édition**, pp. 525-570. Institut de la Statistique du Québec, Ed. Les Publications du Québec, Sainte-Foy, QC
- [14] Arffmann, E.; Glavind, J. (1974) Carcinogenicity in Mice of some Fatty Acid Methyl Esters - 1. Skin Application. **Acta Pathologica et Microbiologica Scandinavica, Section A: Pathology** **82**(1):127-136
- [15] Arffmann, E.J.L.; Rasmussen, K.S.; Hansen, N. (1981) Effect of Some Fatty Acid Methyl Esters on Gastrointestinal Carcinogenesis of *N-Methyl-N'-nitrosoguanidine* in Rats. **Journal of the National Cancer Institute** **67**(5):1071-1075

- [16] ASTM (1996) **Standard Test Methods for Evaporation Rates of Volatile Liquids by Shell Thin-Film Evaporometer (D3539-87)**. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA
- [17] ASTM (2007) **Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method) - D 5191-07**. American Standard for Testing and Materials, West Conshohocken, PA
- [18] AZChem (August 2006) **Product Data Sheet: Sylfat[®] 9014**. Arizona Chemical, Jacksonville, FL
- [19] Ballerini, D.; Hillion, G. (2002) Méthanolyse des huiles végétales. **L'actualité chimique n° 258-259**:64-69
- [20] Bartlett, I.W.; Dalton, A.J.P.; McGuinness, A.; Palmer, H. (1999) Substitution of Organic Solvent Cleaning Agents in the Lithographic Printing Industry. **Annals of occupational Hygiene 43(2)**:83-90
- [21] Bégin, D.; Debia, M.; Gérin, M. (2008) **Recension des outils de comparaison des solvants**. Études et recherches, rapport R-567. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, Montréal
- [22] Bégin, D.; Gérin, M. (1999) **La substitution des solvants par le d-limonène**. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail (Rapport B-057), Montréal
- [23] Bégin, D.; Gérin, M. (2002) *Les grandes familles de solvants organiques - utilisations et aspects physico-chimiques*. In: **Solvants industriels - Santé, sécurité, substitution**, pp. 13-38. M. Gérin, Ed. Masson, Paris
- [24] Bégin, D.; Heng, S.; Gérin, M. (2005) **La substitution des solvants par le lactate d'éthyle**. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (Rapport B-069), Montréal
- [25] Bennett, D. (2008) The right to know about chemical hazards in Canada, 1982-2006. **New Solutions 18(2)**:233-243
- [26] Bevan, C. (2001) *Monohydric Alcohols - C1 to C6*. In: **Patty's Toxicology Fifth Edition - Volume 6**, E. Bingham; B. Cohrssen; C.H. Powell, Eds. John Wiley & Sons, New York
- [27] BGDp (May 2008) **Washing and Cleaning Agents for the Offset Printing Industry - Product Lists - Order No : 522e**. Berufsgenossenschaft Druck und Papierverarbeitung (Institution for statutory accident insurance and prevention in the Printing and Paper Processing Industry), Wiesbaden, <http://www.bgdp.de/pages/service/download/medien/522e.pdf>, page consultée le 2009-08-20
- [28] BGIA (2009) **Methyl Laurate**. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung - Gestis (Information system on hazardous substances of the German institutions for statutory accident insurance and prevention), Sankt Augustin, Germany, <http://www.dguv.de/bgia/en/gestis/stoffdb/index.jsp>, page Web consultée le 2009-04-03
- [29] BGIA (2009) **Methyl linoleate**. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung - Gestis (Information system on hazardous substances of the German institutions for statutory accident insurance and prevention), Sankt Augustin, Germany, <http://www.dguv.de/bgia/en/gestis/stoffdb/index.jsp>, page Web consultée le 2009-04-03
- [30] BGIA (2009) **Methyl Myristate**. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung - Gestis (Information system on hazardous substances of the German institutions for statutory accident insurance and prevention), Sankt Augustin, Germany, <http://www.dguv.de/bgia/en/gestis/stoffdb/index.jsp>, page Web consultée le 2009-05-27
- [31] BGIA (2009) **Methyl Oleate**. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung - Gestis (Information system on hazardous substances of the German institutions for statutory accident insurance and prevention)

- Sankt Augustin, Germany, <http://www.dguv.de/bgia/en/gestis/stoffdb/index.jsp>, page Web consultée le 2009-04-03
- [32] Brinzegu, S.; Schütz, H.; O'Brien, M.; Kauppi, L.; Howarth, R.W.; McNeely, J. (2009) **Towards sustainable production and use of resources: Assessing Biofuels**. Energy Branch, Division of Technology, Industry and Economics, United Nations Environment Programme, Paris
- [33] Canapi, E.C.; Agustin, Y.T.V.; Moro, E.A.; Pedrosa Jr., E.; Bendaño, M.L.J. (2005) *Coconut Oil*. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products Sixth Edition Volume 2 - Edible Oil and Fat Products: Edible Oils**, pp. 123-147. F. Shahidi, Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ
- [34] Candille, A.; Guémard, Y.; Lichtner, E.; Prudent, G. (2004) Impression: encres offset à base d'huiles minérales ou d'esters végétaux? **Caractère - Le site des professionnels de l'imprimé** (<http://www.caractere.net>, page Web consultée le 2008-09-05)
- [35] Cargill (2005) **Biodiesel - Material Safety Data Sheet**. Cargill, Chicago, IL
- [36] CCOHS (2005) **The Material Safety Data Sheet - A Practical Guide to First Aid**. Canadian Centre for Occupational Health and Safety, Hamilton, ON
- [37] Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail (2007) Nouvelles du CCHST. **Le rapport sur la santé et la sécurité 5(10):8**
- [38] Challener, C. (2009) Solvent Replacement: A Sticky Issue. **JCT CoatingsTech 6(5):40-45**
- [39] Charlemagne, D. (1999) Apport de la lipochimie à l'industrie phytosanitaire. **Oléagineux, Corps gras, Lipides 6(5):401-404**
- [40] Charlemagne, D. (2005) Solvant, adjuvant fonctionnel et écosystème. **Oléagineux, Corps gras, Lipides 12(4):302-303**
- [41] CMM (14 novembre 2001) **Règlement numéro 2001-9 sur le rejet des eaux usées dans les ouvrages d'assainissement et dans les cours d'eau et sur la délégation de son application**. Communauté métropolitaine de Montréal, Montréal
- [42] CMM (14 novembre 2001) **Règlement numéro 2001-10 sur les rejets à l'atmosphère et sur la délégation de son application**. Communauté métropolitaine de Montréal, Montréal
- [43] CMM (2008) **Règlement numéro 2007-42 modifiant le règlement 2001-10 sur les rejets à l'atmosphère et sur la délégation de son application**. Communauté métropolitaine de Montréal, Montréal
- [44] CMM (2008) **Règlement numéro 2008-47 sur l'assainissement des eaux usées**. Communauté métropolitaine de Montréal, Montréal, http://www.cmm.qc.ca/fileadmin/user_upload/reglements/2008-47_v2.pdf
- [45] Commission de la santé et de la sécurité du travail (2008) **Guide du secouriste en milieu de travail**. Troisième édition. Les Publications du Québec, Québec, QC
- [46] Commission de la santé et de la sécurité du travail (2008) **Secourisme en milieu de travail**. Sixième édition. Les Publications du Québec, Québec, QC
- [47] Compliance Services Group (30 September 2005) **Material Safety Data Sheet and Safe Handling and Disposal Information - Soy Power**. Zep Inc., Atlanta, GA, http://webfiles.acuitysp.com/MSDS/M982_1_EN1_USA.PDF, page Web consultée le 2009-02-04
- [48] Cook, R.T. (6 August 2009) **Material Safety Data Sheet - Graffiti Remover SAC**. Spartan Chemical Company, Inc., Maumee, OH, <http://www.spartanchemical.com/>, page Web consultée le 2010-01-05

- [49] Courtois, B.; Serre, P. (2007) **Produits de démoulage des bétons - Composition, dangers, mesures de prévention**. ED 6017. Institut national de recherche et de sécurité, Paris
- [50] CQB (2005) **Le biodiésel - Mémoire présenté à la Commission de l'économie et du travail, Le secteur énergétique au Québec : contexte, enjeux, questionnement**. Conseil québécois du biodiesel, Thetford Mines, QC, <http://www.biodieselquebec.org/Pdf/Memoire-janv05.pdf>, page Web consultée le 2009-07-16
- [51] CSST (29 janvier 2003) **Dodécanoate de méthyle (N° CAS : 111-82-0)**. Service du répertoire toxicologique, Commission de la santé et de la sécurité du travail, Montréal, <http://www.reptox.csst.qc.ca/Default.htm>
- [52] CSWG (2001) **Summary of Data for Chemical Selection - Methyl Soyate**. Chemical Selection Working Group, United States Food & Drug Administration, Washington, DC
- [53] CUM (1986) **Règlement relatif à l'assainissement de l'air et remplaçant les règlements 44 et 44-1 de la Communauté (Règlement 90)**. Communauté urbaine de Montréal, Montréal
- [54] CUM (1988) **Règlement relatif aux rejets des eaux usées dans les réseaux d'égout et les cours d'eau (Règlement 87)**. Communauté urbaine de Montréal, Montréal
- [55] de Brito, J.; dos Santos, R.; Branco, F.A. (2000) Environmentally sound concrete release agents. **Magazine of Concrete Research** 52(4):265-273
- [56] de Brito, J.; dos Santos, R.; Branco, F.A. (2000) Evaluation of the technical performance of concrete vegetable oil based release agents. **Matériaux et Constructions** 33:262-269
- [57] De Caro, P.; Thiebaud Roux, S. (10 septembre 2008) Biosolvants. **Techniques de l'ingénieur IN 102**:1-11
- [58] Derelanko, M.J. (2002) *Risk Assessment*. In: **Handbook of Toxicology**, pp. 999-1096. M.J. Derelanko; M.A. Hollinger, Eds. CRC Press, Boca Raton, FL
- [59] DHI Milieu Ltd. and Protection Through Knowledge Ltd. (2008) **Review of Annex VI of the Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH) - Evaluation of Existing Entries in Annex VI**. European Commission, Brussels, <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/pdf/6B%20Appendix%202.pdf>, page Web consultée le 2009-10-01
- [60] Dieye, O. (30 mars 2007) **Dégraissant Super AD-20**. Savons Prolav, Laval, Québec.
- [61] ECB (2000) **IUCLID Dataset - CAS N° 111-82-0, Methyl Laurate**. European Commission - European Chemicals Bureau, Ispra, Italy, <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/IUCLID-DataSheets/111820.pdf>, page Web consultée le 1^{er} avril 2009.
- [62] ECB (2000) **IUCLID Dataset - CAS N° 112-62-9, Methyl Oleate**. European Commission - European Chemicals Bureau, Ispra, Italy, http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/IUCLID/DATA_SHEETS/112629.pdf, page Web consultée le 21 avril 2009.
- [63] ECB (2000) **IUCLID Dataset - CAS N° 124-10-7, Methyl myristate**. European Commission - European Chemicals Bureau, Ispra, Italy, http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/IUCLID/DATA_SHEETS/124107.pdf, page Web consultée le 21 avril 2009.
- [64] ECB (2000) **IUCLID Dataset - CAS N° 67762-38-3, Fatty acids C16-18 and C18 unsatd., Me esters**. European Commission - European Chemicals Bureau, Ispra, Italy, http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/IUCLID/DATA_SHEETS/67762383.pdf, page Web consultée le 6 avril 2009.
- [65] ECB (2000) **IUCLID Dataset - CAS N° 85586-21-6, Fatty acids, C16-18, Me esters**. European Commission - European Chemicals Bureau, Ispra, Italy,

- http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/IUCLID/DATA_SHEETS/85586216.pdf, page Web consultée le 6 avril 2009.
- [66] ECB (2000) **IUCLID Dataset - CAS N° 68937-84-8, Fatty acids, C12-18, Me esters**. European Commission, European Chemicals Bureau, Ispra, Italy, <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/iuclid-datasheet/68937848.pdf>, page Web consulté le 2009-09-28
- [67] ECETOC (1995) **Skin Irritation and Corrosion : Reference Chemicals Data Bank - Technical Report No. 66**. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Brussels
- [68] Englund, B.; Mikkelsen, S.H. (1995) **Toxicological Evaluation of Vegetable Oil Based Cleansing Agents**. Danish Toxicology Centre, Hørsholm
- [69] English, A.; Brown, J.E.C.; Rovner, J.; Davies, S. (2005) *Methanol*. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (on-line), Volume 16**, pp. 299-316. John Wiley & Sons, New York.
- [70] Environnement Canada et Santé Canada (2001) **Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999) - Liste des substances d'intérêt prioritaire - Rapport d'évaluation : Le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés**. Environnement Canada et Santé Canada, Ottawa
- [71] Erwood (14 June 2002) **Material Safety Data Sheet - "GR II" Biodegradable Paint & Adhesive Remover**. Erwood Ltd, London, UK, <http://www.erwood.com/msds/msds-gr2.htm>, page Web consultée le 5 août 2009.
- [72] European Chemical Industry Council (CEFIC) (2006) **Evaluation of new products - Fatty acid methyl esters**. International Maritime Organization, Bulk Liquids and Gases Working Group on the Evaluation of Safety and Pollution Hazards of Chemicals, London, <http://www.sjofartsverket.se/pages/9587/12-2-11.pdf>, page Web consultée le 3 avril 2009
- [73] FAO (2008) **Les biocarburants : perspectives, risques et opportunités - La situation mondiale de l'alimentation et de l'agriculture**. Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, Rome
- [74] Farris, R.D. (1979) Methyl Esters in the Fatty Acid Industry. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 56(11):770A-773A
- [75] Florida Chemical Company Inc. (November 2007) **Material Safety Data Sheet - CITRUSoy High Flash**. Winter Haven, FL, <http://www.floridachemical.com/909012-CITRUSOY-HF.MSD.pdf>, page Web consultée le 5 août 2009.
- [76] Foures, C. (1992) *Tissus animaux - Corps gras d'animaux terrestres*. In: **Manuel des Corps Gras, volume 1**, pp. 242-260. A. Karleskind, Ed. Lavoisier TEC & DOC, Paris.
- [77] Franmar Chemical (21 June 2005) **Material Safety Data Sheet - BEAN-e-doo Textile Ink Cleaner**. Bloomington, IL, http://www.franmar.com/MSDS/be_16.pdf, page Web consultée le 2009-08-05
- [78] Gateau, P.; Van Dievoet, F.; Bouillon, V.; Vermeersch, G.; Claude, S.; Staat, F. (2005) Environmentally friendly properties of vegetable oil methyl esters. **Oléagineux, Corps gras, Lipides** 12(4):308-313.
- [79] Gérin, M. (2002) *Solvants et prévention: nouvelles perspectives*. In: **Solvants industriels - Santé, sécurité, substitution**, pp. 1-12. Masson, Paris.
- [80] Gervajio, G.C. (2005) *Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil*. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Volume 6 - Industrial and Nonedible Products from Oils and Fats**, pp. 1-56. F. Shahidi, Ed. Sixth Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
- [81] Gouvernement du Canada (4 novembre 1999) Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999). **Gazette du Canada, Partie III, 22(3):1-234**

- [82] Gouvernement du Canada (21 septembre 2005) Règlement sur les renseignements concernant les substances nouvelles (substances chimiques et polymères). **Gazette du Canada, Partie II, 139(19):1864-1903**
- [83] Gouvernement du Canada (29 mars 2000) Règlement sur la persistance et la bioaccumulation (DORS/2000-107). **Gazette du Canada Partie II 134(7):607-612.**
- [84] Gouvernement du Canada (1988) Règlement sur les produits contrôlés (DORS/88-66). **Gazette du Canada Partie II 122(2):551-589.**
- [85] Gouvernement du Canada (2005) **Directives pour la déclaration et les essais de substances nouvelles : substances chimiques et polymères. En application de l'article 69 de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999).** Environnement Canada, Ottawa, ON.
- [86] Gouvernement du Canada (2008) **Règlement sur le transport des matières dangereuses (DORS/2008-34).** Gouvernement du Canada, Ottawa, ON
- [87] Gouvernement du Québec (1^{er} mai 2009) **Règlement sur la santé et la sécurité du travail, Lois refondues du Québec, Chapitre S-2.1.** Éditeur officiel du Québec, Québec
- [88] Gouvernement du Québec (1^{er} mai 2009) **Règlement sur les matières dangereuses, Loi refondue du Québec, Chapitre Q-2, r.15.2.** Éditeur officiel du Québec, Québec
- [89] Gouvernement du Québec (1^{er} septembre 2009) **Règlement sur la qualité de l'atmosphère, Lois refondues du Québec, Chapitre Q-2, r.20.** Éditeur officiel du Québec, Québec.
- [90] Gouvernement du Québec (18 juillet 2001) Règlement sur la santé et la sécurité du travail. **Gazette officielle du Québec, Partie 2, Lois et règlements 133:5020-5133.**
- [91] Gouverneur, C. (2009) En Indonésie, palmiers à huile contre forêt. **Le Monde diplomatique 56(669):10-11**
- [92] Graboski, M.S.; McCormick, R.L. (1998) Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Progress in Energy and Combustion Science 24(2):125-164.**
- [93] Gunstone, F.D. (2005) *Vegetable Oils*. In: **Bailey's Industrial Oil & Fat Products Sixth Edition Volume 1 - Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties and Health Effects**, pp. 213-267. F. Shahidi, Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
- [94] Gustav Heess (17 May 2002) **Safety Data Sheet - Vegetable Oil Methyl Ester - Rape seed methyl ester - Product No. 5103.** Gustav Heess, Barcelona, http://www.gustavheess.com/pdf_eng/5103seg.pdf, page Web consultée le 2009-04-03
- [95] Hansen, C.M. (2000) **Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook.** CRC Press, Boca Raton, FL
- [96] Hendriksen, K.; Parking, J.; Haagensen, S. (1990) Soya-bean oil as a cleaning agent for offset printing presses. **Advances in printing science and technology (20):111-117.**
- [97] Höfer, R.; Bigorra, J. (2007) Green chemistry - a sustainable solution for industrial specialties applications. **Green Chemistry 9(3):203-212.**
- [98] Höfer, R.; Fies, M. (1998) New solvents based on renewable raw materials for cleaning operations in the ink industry. **Ink & Print 16(14-15)**
- [99] Hu, J.; Du, Z.; Tang, Z.; Min, E. (2004) Study on the Solvent Power of a New Green Solvent: Biodiesel. **Industrial & Engineering Chemistry Research 43(24):7928-7931.**
- [100] Hug, K. (2008) Genetically modified organisms: do the benefits outweigh the risks? **Medicina (Kaunas) 44(2):87-99**
- [101] Hutchinson, A.J.; Hyde, L.J.; Gomes, V.G. (2004) Engineering an Anti-Graffiti System: A Study in Industrial Product Design. **Chemical Engineering & Technology 27(8):874-879**

- [102] INRS (2006) **Fiche DEMETER - Ester méthylique d'acide gras en C12-C18**. Institut national de recherche et de sécurité, Paris.
- [103] INRS (2006) **Fiche DEMETER - Esters méthyliques d'huiles de soja**. Institut national de recherche et de sécurité, Paris.
- [104] Jacobsen, T.; Hendriksen, K. (1993) *Substitution of Organic Solvents in Offset Printing Shops*. In: **24th International Congress on Occupational Health**, Nice, 26 September - 1st October 1993, pp. 289. J. Bertran, Ed. International Commission on Occupational Health, Paris
- [105] Johansson, D. (2000) **Renewable Raw Materials - a way to reduced greenhouse gas emissions for the EU industry?** DG Enterprise, European Commission, Brussels
- [106] Johansson, K.; Johansson, M. (2007) The effect of fatty acid methyl esters on the curing performance and final properties of thermally cured solvent-borne coil coatings. **Progress in Organic Coatings** 59(2):146-151
- [107] Johnson (1 February 2003) **Pro Strip - Material Safety Data Sheet**. Johnson Wax Professional, Sturtevant, WI, <http://www.monsterjanitorial.com/msds/cleaningmsdssheets/docs/48/4850/4850047.pdf>, page Web consultée le 18 juin 2009.
- [108] Keil, C.B.; Simmons, C.E.; Anthony, T.R. (2009) **Mathematical Models for Estimating Occupational Exposure to Chemicals**. 2nd Edition. American Industrial Hygiene Association, Fairfax, VA
- [109] Kiaer, H.W.; Glavind, J.; Arffmann, E. (1975) Carcinogenicity in Mice of some Fatty Acid Methyl Esters - 2. Peroral and Subcutaneous Application. **Acta Pathologica et Microbiologica Scandinavica, Section A: Pathology** 83(5):550-558
- [110] Kooperationsstelle (2001) **METALVOC - Layman Report - Reduction of VOC emissions by using fatty acid esters for metal cleaning processes**. LIFE-Program of the European Union, Directorate General Environment, Kooperationsstelle, Hamburg.
- [111] Kooperationsstelle (2006) **Subsprint Instruction for use of Vegetable Cleaning Agents in the Printing Industry**. Kooperationsstelle, Hamburg, http://www.kooperationsstelle-hh.de/dokumente/de/5_1_publicationen_24.pdf
- [112] Korinth, G.; Göen, T.; Schaller, K.H.; Uter, W.; Angerer, J.; Drexler, H. (Dezember 2003) **Vergleichende Untersuchung zur Belastung und Beanspruchung am Arbeitsplatz durch Reinigungsmittel auf Mineralöl- und auf Pflanzenölbasis unter besonderer Berücksichtigung akuter und chronischer Hauterkrankungen (Kurztitel Feldstudie: "Alternative Reinigungsmittel im Offsetdruck")**. Institut und Poliklinik für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen
- [113] Labrie, M.H. (2009) Enerkem's Second-Generation Waste-to-Biofuels Technology - Fueling the Future. **HazMat Management** 21(3):21-22.
- [114] Lambent (22 april 2002) **Material Safety Data Sheet - Oleocal ME-112**. Lambent Technologies Corporation, Gurnee, IL.
- [115] Lara, J.; Vennes, M. (2002) **Guide des appareils de protection respiratoire utilisés au Québec**. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, Montréal
- [116] Lauwerys, R.R.; Haufroid, V.; Hoet, P.; Lison, D. (2007) *Alcools*. In: **Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles - 5^e édition**, pp. 683-693. Masson, Issy-les-Moulineaux, France.
- [117] Lauwerys, R.R.; Haufroid, V.; Hoet, P.; Lison, D. (2007) *Solvants*. In: **Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles - 5^e édition**, pp. 1128-1143. Masson, Issy-les-Moulineaux, France.

- [118] Lavoué, J.; Bégin, D.; Gérin, M. (2002) **La substitution des solvants par les nettoyeurs aqueux - Le dégraissage des métaux**. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (Rapport B-064), Montréal.
- [119] Lepage, L. (1973) *Feu et incendie (risques)*. In: **Encyclopédie de médecine, d'hygiène et de sécurité du travail, Volume II**, pp. 697-698. Bureau international du travail, Genève.
- [120] Lißner, L. (1997) **SUBSPRINT - Substitution of organic Solvents in the Printing Industry, Results of an European Innovation Project**. Kooperationsstelle, Hamburg.
- [121] Lorberau, C.; Glaser, R. (1996) *Oil Mist, Mineral - N° 5026*. In: **NIOSH Manual of Analytical Methods**, Fourth Edition, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH
- [122] Lu, F.C. (1992) **Toxicologie. Données générales, procédures d'évaluation, organes cibles, évaluation du risque**. Masson, Paris
- [123] Mabanft (September 2007) **FAME gemäß DIN 14214**. Mabanft GmbH & Co. KG, Hamburg, http://www.mabanft.de/Mabanft/images/pdf/sdb_fame_2007.pdf, page Web consultée le 2009-09-30
- [124] Marchand, A.; Blanc, M.-E. (2006) *Prévalence de l'exposition aux risques physiques, chimiques et psychologiques : Analyse des données de l'Enquête sociale et de santé du Québec*. In: **Colloque "La recherche en SST : Anciens risques et enjeux actuels" dans le cadre du 74^e Congrès de l'Association francophone pour le savoir (ACFAS)**, Montréal, 15-19 mai 2006, Réseau de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec, Montréal
- [125] Marieb, E.N. (1999) *Nutrition, Métabolisme et Thermorégulation*. In: **Anatomie et physiologie humaines**, pp. 912-971. Éditions du renouveau pédagogique Inc., Saint-Laurent, QC.
- [126] Massawe, E.; Geiser, K.; Ellenbecker, M.; Marshall, J. (2007) Health, safety, and ecological implications of using biobased floor-stripping products. **Journal of Environmental Health** 69(9):45-52.
- [127] Massawe, E.A.A.; Geiser, K.; Ellenbecker, M.; Marshall, J. (2008) Technical performance evaluation of the potential biobased floor strippers. **Journal of Cleaner Production** 16(1):12-21.
- [128] Mattson, F.H.; Nolen, G.A. (1972) Absorbability by Rats of Compounds Containing from One to Eight Ester Groups. **Journal of Nutrition** 102:1171-1176
- [129] Mattson, F.H.; Volpenhein, R.A. (1972) Hydrolysis of fully esterified alcohols containing from one to eight hydroxyl groups by the lipolytic enzymes of rat pancreatic juice. **Journal of Lipid Research** 13:325-328
- [130] Medina-Gonzalez, Y. (2006) **Thèse de doctorat - Étude des phénomènes de solubilisation de pré-polymères de résine époxy dans les esters d'acide gras comme biosolvants**. Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse
- [131] Mittelbach, M.; Remschmidt, C. (2006) *Appendix: Fuel properties of biodiesel produced from different raw materials*. In: **Biodiesel - The comprehensive handbook**, pp. 284-332. M. Mittelbach, Graz, Austria
- [132] Mittelbach, M.; Remschmidt, C. (2006) **Biodiesel - The Comprehensive Handbook** M. Mittelbach, Graz, Austria
- [133] Mittelbach, M.; Remschmidt, C. (2006) *Fuel properties, quality specifications and fuel analysis for biodiesel and fossil diesel*. In: **Biodiesel - The comprehensive handbook**, pp. 109-183. M. Mittelbach, Graz, Austria

- [134] Montagne, X. (2006) *Biocarburants - Les carburants liquides*. In: **La chimie verte**, pp. 419-446. P. Colonna, Ed. Éditions TEC & DOC, Paris.
- [135] Morris, M.; Wolf, K. (2003) **Assessment, Development and Demonstration of Low-VOC Cleaning Systems for South Coast Air Quality Management District Rule 1171**. Institute for Research and Technical Assistance, Glendale, CA, http://www.aqmd.gov/rules/doc/r1171/r1171_tech_doc_20030801.pdf, page Web consultée le 23 juillet 2009 p. 212.
- [136] Morris, M.; Wolf, K. (2006) **Assessment, Development and Demonstration of Low-VOC Materials for Cleaning of Lithographic Printing Ink Application Equipment**. Prepared for South Coast Air Quality Management District by the Institute for Research and Technical Assistance, Glendale, CA.
- [137] Morris, M.; Wolf, K. (2006) **Low-VOC, Low Toxicity Cleanup Solvents for Screen Printing: Safer Alternatives**. Prepared for South Coast Air Quality Management District by the Institute for Research and Technical Assistance, Glendale, CA.
- [138] Mosselman (3 May 2005) **Product Bulletin - Soybean oil methylester**. Mosselman Oleochemicals, Ghlin, Belgium
- [139] Mosselman (20 March 2004) **Product Bulletin - Rapeseed oil methylester**. Mosselman Oleochemicals, Ghlin, Belgium
- [140] Mosselman (25 June 1998) **Product Bulletin - Methyl cocoate**. Mosselman Oleochemicals, Ghlin, Belgium
- [141] Mouloungui, Z.; Pelet, S.; Eychenne, V.; Mateo, S. (2006) *Lipochimie*. In: **La chimie verte**, pp. 305-356. P. Colonna, Ed. Editions TEC & DOC, Paris.
- [142] Mulhausen, J.R.; Damiano, J. (1998) **A Strategy for Assessing and Managing Occupational Exposures**. American Industrial Hygiene Association, Fairfax, VA
- [143] Murray, T.K.; Campbell, J.A.; Hopkins, C.Y.; Chisholm, M.J. (1958) The Effect of Monoenoic Fatty Acid Esters on the Growth and Fecal Lipids of Rats. **Journal of the American Oil Chemists' Society** **35**(4):156-158
- [144] NBB (2003) **Fuel Fact Sheet - Chemical Weight and Formula**. National Biodiesel Board, Jefferson City, MO, http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/Weight&Formula.PDF, page Web visitée le 2008-11-26
- [145] NBB (2007) **Fuel Fact Sheet - Environmental & Safety Information**. National Biodiesel Board, Jefferson City, MO, http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/Environment_Safety.pdf, page Web visitée le 2008-11-26
- [146] NDCEE (Spring 2003) NDCEE Determines Lactate Esters Are Effective Nontoxic Cleaning Materials. **National Defense Center for Environmental Excellence Newsletter**:3.
- [147] Nelson, J. (2001) **Lubricants from Vegetable Oils**. Institute for Local Self-Reliance, Minneapolis, MN
- [148] NFPA Committee on Spontaneous Heating and Ignition (2003) *Table A.10: Materials Subject to Spontaneous Heating*. In: **Fire Protection Handbook, Volume II**, pp. A15-A19. A.E. Cote, Ed. National Fire Protection Association, Quincy, MA
- [149] Niczke, L.; Czechowski, F.; Gawel, I. (2007) Oxidized rapeseed oil methyl ester as a bitumen flux : Structural changes in the ester during catalytic oxidation. **Progress in Organic Coatings** **59**(4):304-311.

- [150] Nielsen, C.; Wallström, E.; Mc Stravick, I.; Thornton, P. (1999) Vegetable Esters Cleaning Agents in the Paint and Ink Industry - Part I. **Pittura e Vernici** **75**(7):46-50
- [151] Nielsen, C.; Wallström, E.; Mc Stravick, I.; Thornton, P. (1999) Vegetable Esters Cleaning Agents in the Paint and Ink Industry - Part II. **Pittura e Vernici** **75**(8):23-29
- [152] Noirot, P.A. (2004) Green ink for all colors. **Ink Maker** **82**(3):29-31
- [153] Noop's Coup (1 March 2006) **Material Safety Data Sheet: Graffiti Away 2 - Multiple Layer Paint Remover**. Noop's Coup, LLC, Newfield, NJ, http://www.noopscoup.com/sitebuildercontent/sitebuilderfiles/msds_graffiti_away2.pdf, page Web consultée le 2009-08-05
- [154] NTP (1994) **Comparative Toxicology Studies of Corn Oil, Safflower Oil, and Tricaprylin (CAS NOs. 8001-30-7, 8001-23-8, and 538-23-8) in Male F344/N Rats as Vehicle for Gavage**. National Toxicology Program Technical Report Series No. 426. United States Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Institutes of Health, Research Triangle Park, NC
- [155] O'Neil, M.J., Ed. (2006) **The Merck Index : An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**. Fourteenth Edition. Merck & Company Inc., Whitehouse Station, NJ
- [156] OCDE (23 mars 2006) **Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, N° 201 : Algues d'eau douce et cyanobactéries, essai d'inhibition de la croissance**. Organisation de coopération et de développement économiques, Paris
- [157] OCDE (24 février 1987) **Ligne directrice de l'OCDE pour les essais de produits chimiques : Effet Irritant/Corrosif Aigu sur les Yeux - 405**. Organisation de coopération et de développement économiques, Paris
- [158] OCDE (1992) **Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques. Essai n° 301 : Biodégradabilité facile**. Organisation de coopération et de développement économiques, Paris, <http://oberon.sourceoecd.org/vl=5311450/cl=24/nw=1/rpsv/ij/oecdjournals/16843681/v1n3/s2/p1>, page Web consultée le 2009-05-25
- [159] OCDE (2002) **Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques. Essai n° 404 : Effet irritant / corrosif aigu sur la peau**. Organisation de coopération et de développement économiques, Paris
- [160] OCDE (2002) **Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques. Essai n° 405 : Effet irritant / corrosif aigu sur les yeux**. Organisation de coopération et de développement économiques, Paris
- [161] Oleon (25 January 2009) **Safety Data Sheet - Radia 7117**. Oleon N.V., Ertvelde, Belgium
- [162] Oleon (26 January 2009) **Safety Data Sheet - Radia 7064**. Oleon N.V., Ertvelde, Belgium
- [163] ONGC (1993) **Solvant de lavage pour blanchets et rouleaux de presse Offset - Norme nationale du Canada CAN/CGSB-21.4-93**. Office des normes générales du Canada, Ottawa
- [164] ONU (2007) **Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH)**. Deuxième édition révisée. Organisation des Nations unies (ST/SG/AC.10/30/Rev.2), New York et Genève
- [165] Orr, L. (2009) **Paints and Coatings - A Market Opportunity Study Update prepared for the United Soybean Board**. Omni Tech International, Ltd, Midland, MI, http://www.soynewuses.org/downloads/MO_Paints_and_Coatings.pdf, page Web consultée le 2009-07-29

- [166] P&G (4 October 2006) **Material Safety Data Sheet Number ME534-1 : Methyl palmitate, methyl stearate, methyl oleate, methyl linoleate and methyl linolenate mixture / SE-1885**. Procter & Gamble Chemicals, Cincinnati, OH
- [167] P&G (24 June 2002) **Material Safety Data Sheet Number ME511-1 : Methyl laurate and methyl myristate mixture / CE-1270**. Procter & Gamble Chemicals, Cincinnati, OH
- [168] Parlement européen et Conseil de l'Union européenne (30 décembre 2006) Règlement (CE) N° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) n° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission. **Journal officiel de l'Union européenne L396:1-849**
- [169] Payen, D. (2009) *Prévenons les cancers professionnels lors des travaux du BTP... Utilisons les produits de substitution (affiche)*. In: **Prévenons les cancers professionnels**, Paris, 18-20 novembre 2009, M. Héry, Ed. Institut national de recherche et de sécurité, Paris
- [170] Pearson, R. (1997) **The Safety of Fatty Acid Methyl Esters**. European Oleochemicals and Allied Products Group (APAG), European Chemical Industry Council (CEFIC), Brussels.
- [171] Pelosi, A.; Berardesca, E.; Maibach, H.I. (2008) *Tests for Sensitive Skin*. In: **Marzulli and Maibach's Dermatotoxicology**, pp. 437-442. H. Zhai; K.P. Wilhelm; H.I. Maibach, Eds. CRC Press, Boca Raton, FL
- [172] Procter & Gamble (2007) **CE-1618, Methyl Palmitate/Oleate Product Information Sheet**. P&G Chemicals, Cincinnati, OH
- [173] Przybylski, R.; Mag, T.; Eskin, N.A.M.; McDonald, B.E. (2005) *Canola Oil*. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products Sixth Edition Volume 2 - Edible Oil and Fat Products: Edible Oils**, pp. 61-121. F. Shahidi, Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
- [174] Rasmussen, P.B.; Friis, E. (1994) **An LCA of vegetable cleaning agents used in the graphic industry - A pilot study**. Chemiewinkel, Research and Consultancy Centre on Chemistry, Occupational Health and Environment, University of Amsterdam, Amsterdam
- [175] Reece, D.L.; Zhang, X.; Peterson, C.L. (1996) *Environmental and Health Effects of Biodiesel*. In: **Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources - Proceedings of the Third Liquid Fuel Conference**, Nashville, TN, pp. 166-176. J.S. Cundiff; E.E. Gavett; C. Hansen; C. Peterson; M.A. Sanderson; H. Shapouri; D.L. VanDyne, Eds. The American Society of Agricultural Engineers, St Joseph, MI
- [176] Renner, H.W. (1986) The anticlastogenic potential of fatty acid methyl esters. **Mutation research** **172**:265-269.
- [177] Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K. (1986) **Organic Solvents - Physical Properties and Methods of Purification**. A. Weissberger, Ed. John Wiley & Sons, New York, NY.
- [178] Robens, J.F.; Calabrese, E.J.; Piegorsch, W.W.; Schueler, R.L.; Hayes, A.W. (1994) *Principles of Testing for Carcinogenicity*. In: **Principles and Methods of Toxicology**, pp. 697-728. A.W. Hayes, Ed. Raven Press, New York
- [179] Rodrigues, J.d.A.; Cardoso, F.; Lachter, E.R.; Estevao, L.R.M.; Lima, E.; Nascimento, R.S.V. (2006) Correlating Chemical Structure and Physical Properties of Vegetable Oil Esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society** **83**(4):353-357.

- [180] Rojíčková-Padrťová, R.; Maršálek, B. (1999) Selection and sensitivity comparisons of algal species for toxicity testing. **Chemosphere** **38**(14):3329-3338
- [181] Roy, A.S.; Bhattacharjee, M.; Mondal, R.; Ghosh, S. (2007) Development of Mineral Oil Free Offset Printing Ink Using Vegetable Oil Esters. **Journal of Oleo Science** **56**(12):623-628.
- [182] Russell, D.H. (1985) *Ornithine Decarboxylase as a Marker of Carcinogenesis*. In: **Handbook of Carcinogen Testing**, pp. 464-481. H.A. Milman; E.K. Weisburger, Eds. Noyes Publications, Park Ridge, NJ
- [183] Sabin, P.; Benjelloun-Mlayah, B.; Delmas, M. (1997) Offset printing Inks Based on Rapeseed Oil and Sunflower Oil. Part II : Varnish and Ink Formulation. **Journal of the American Oil Chemists' Society** **74**(10):1227-1233.
- [184] Salehpour, S.; Dubé, A.; Murphy, M. (2009) Solution Polymerization of Styrene Using Biodiesel as a Solvent: Effect of Biodiesel Feedstock. **The Canadian Journal of Chemical Engineering** **87**(1):129-135.
- [185] Salehpour, S.; Dubé, M.A. (2008) The use of biodiesel as a green polymerization solvent at elevated temperatures. **Polymer International** **57**(6):854-862.
- [186] Scrimgeour, C. (2005) *Chemistry of Fatty Acids*. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products Sixth Edition Volume 1 - Edible Oil and Fat Products : Chemistry, Properties, and Health Effects**, pp. 1-43. F. Shahidi, Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
- [187] Seta, J.A.; Sundin, D.S.; Pedersen, D.H. (1988) **National Occupational Exposure Survey Field Guidelines**. National Institute for Occupational Safety and Health (DHHS (NIOSH) Publication No. 88-106), Cincinnati, OH
- [188] Siebert (1 April 2001) **Material Safety Data Sheet - Magic Wash 522C**. Siebert, Inc., Lyons, IL
- [189] Siebert (11 October 2007) **Material Safety Data Sheet - Siebert Autowash # 3**. Siebert, Inc., Lyons, IL
- [190] Sonntag, N.O. (1979) *Structure and Composition of Fats and Oils*. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Volume 1**, pp. 1-98. D. Swern, Ed. Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York.
- [191] SOYsolv (24 March 2000) **SOYsolv Graffiti Remover - Material Safety Data Sheet**. SOYsolv, Tiffin, OH, <http://www.soysolv.com/msds/msdsgraffiti.PDF>, page Web consultée le 2009-05-22
- [192] SOYsolv (24 March 2000) **SOYsolv II**. SOYsolv, Tiffin, OH, <http://www.soysolv.com/msds/msdssoysolvII.PDF>, page Web consultée le 2009-05-20
- [193] Srinivas, K.; Potts, T.M.; King, J.W. (2009) Characterization of solvent properties of methyl soyate by inverse gas chromatography and solubility parameters. **Green Chemistry** **11**(10):1581-1588
- [194] Stack, S. (2003) **Graffiti Remover Research and Field Test Report : The Search for Safer Products**. Center for a New American Dream, Takoma Park, MD.
- [195] 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.
- [196] Stepan (4 August 2009) **Stepan C-48 - Material Safety Data Sheet, Version # 09**. Stepan Company, Northfield, IL.
- [197] Stepan (4 October 2007) **Steposol SC - Material Safety Data Sheet**. Stepan Company, Northfield, IL

- [198] Stepan (16 April 2007) **Steposol ME - Material Safety Data Sheet**. Stepan Company, Northfield, IL.
- [199] Stepan (23 December 2008) **Steposol SB-D - Material Safety Data Sheet, version # 14**. Stepan, Northfield, IL
- [200] Stepan (2009) **Environmentally-Friendly Solvents Typical Properties**. Stepan Company, Northfield, IL
- [201] Stepan (July 2009) **Product Bulletin - Steposol C-48**. Stepan Company, Northfield, IL
- [202] Stepan (November 2007) **Product Bulletin - C-25, C-40, C-48 and C-65 Methyl Esters**. Stepan Company, Northfield, IL
- [203] Stepan (November 2008) **Product Bulletin: Steposol[®] SB-W**. Stepan Company, Northfield, IL
- [204] SUMOVERA (1999) **Vegetable Oil Based Concrete Release Agents in Concrete Prefab Firms - A practical guide**. Chemiewinkel, University of Amsterdam, Amsterdam.
- [205] SUMOVERA (1999) **Vegetable Oil Based Concrete Release Agents on Construction Sites - A practical guide**. Chemiewinkel, University of Amsterdam, Amsterdam.
- [206] Sutton, P.; Wolf, K.; Quint, J. (2009) Implementing Safer Alternatives to Lithographic Cleanup Solvents to Protect the Health of Workers and the Environment. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene** 6(3):174-187.
- [207] Swern, D.; Wieder, R.; McDonough, M.; Meranze, D.R.; Shimkin, M.B. (1970) Investigation of Fatty Acids and Derivatives for Carcinogenic Activity. **Cancer Research** 30(4):1037-1046
- [208] SYNAD (Mars 2004) **Classification SYNAD des agents de démoulage**. Syndicat national des adjuvants pour bétons et mortiers, Paris.
- [209] Tapp, L.; Sussell, A. (2008) **Evaluation of Employee Exposures in a Bus Maintenance Shop - Health Hazard Evaluation Report HETA 2007-0055-3073, Huntington Coach Corporation, Huntington Station, New York**. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH.
- [210] Technical Department (26 May 2009) **Material Safety Data Sheets - Graffiti Wipes**. Total Solutions, Milwaukee, WI, <http://athealaboratories.com/productdb/MSDS/1447msds.pdf>, page Web consultée le 2009-08-05
- [211] Total (28 décembre 2007) **Fiche Signalétique - Nettoyeur aux agrumes - Triboklean 75**. Total Lubrifiants Canada, Lasalle, QC
- [212] Tox Monitor (1998) **TM Study 98-0126-1, SoyGold 1100, CAS No. 67784-80-9, Lot # 97044-6, OECD Guideline 405, Acute Eye Irritation/Corrosion Study**. Conducted for AG Environmental Products L.L.C. (Lenexa, Kansas) by Tox Monitor Laboratories, Inc., Oak Park, IL
- [213] Tox Monitor (1998) **TM Study 98-0126-2, SoyGold 1100, CAS No. 67784-80-9, Lot # 97044-6, OECD Guideline 404, Primary Dermal Irritation/Corrosion Study**. Conducted for AG Environmental Products L.L.C. (Lenexa, Kansas) by Tox Monitor Laboratories, Inc., Oak Park, IL
- [214] Tox Monitor (1998) **TM Study 98-0126-4, SoyGold 1100, CAS No. 67784-80-9, Lot # 97044-6, OECD Guideline 402, Acute Dermal Toxicity Study**. Conducted for AG Environmental Products L.L.C. (Lenexa, Kansas) by Tox Monitor Laboratories, Inc., Oak Park, IL

- [215] 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.
- [216] Turley, D.B.; Areal, F.; Copeland, J.E. (2004) **The Opportunities for Use of Esters of Rapeseed Oil as Bio-renewable Solvents**. Home-Grown Cereals Authority, York, UK.
- [217] U.S. EPA (1997) **Cleaner Technologies Substitutes Assessment: Lithographic Blanket Washes**. United States Environmental Protection Agency, Design for the Environment Program, Washington, DC.
- [218] U.S. EPA (1997) **EPA Solutions for Lithographic Printers: An Evaluation of Substitute Blanket Washes**. United States Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Design for the Environment Lithography Project (EPA 744-F-96-009), Washington, DC.
- [219] U.S. EPA (2007) **Reregistration Eligibility Decision: Aliphatic Esters, List D, Case No. 4005**. United States Environmental Protection Agency, Prevention, Pesticides And Toxic Substances (EPA738-R-07-002), Washington, DC
- [220] U.S. NLM (17 April 2009) **Methyl Dodecanoate**. United States National Library of Medicine, Hazardous Substances Data Bank, Bethesda, MD
- [221] U.S. NLM (17 April 2009) **Methyl Myristate**. United States National Library of Medicine, Hazardous Substances Data Bank, Bethesda, MD
- [222] U.S. NLM (17 April 2009) **Methyl Oleate**. United States National Library of Medicine, Hazardous Substances Data Bank, Bethesda, MD
- [223] U.S. NLM (2009) **Methyl Dodecanoate**. United States National Library of Medicine, Hazardous Substances Data Bank, Bethesda, MD
- [224] UE (16 janvier 2009) Directive 2009/2/CE de la Commission du 15 janvier 2009 portant trente et unième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses. **Journal officiel de l'Union européenne L 11**: 6-82
- [225] USB (2004) **Methyl Soyate: The natural solution for safer solvents**. United Soybean Board, Chesterfield, MO
- [226] USB (2008) **Technical Data Review - Soy-Based Solvents**. United Soybean Board, Chesterfield, MO, http://www.soynewuses.org/downloads/Tech_Solvents.pdf, page Web consultée le 2009-08-12
- [227] USB (2009) **The Formulary Guide for Methyl Soyate: a biobased alternative to petrochemicals**. United Soybean Board, Chesterfield, MO
- [228] Van Broekhuizen, P. (2001) Technical and non-technical aspects in the substitution of mineral oil based products by vegetable alternatives. **Agrofoodindustry Hi-Tech** **12**(3):39-43.
- [229] Van Duuren, B.L.; Katz, C.; Shimkin, M.B.; Swern, D.; Wieder, R. (1972) Replication of Low-Level Carcinogenic Activity Bioassays. **Cancer Research** **32**(4):880-881
- [230] van Genderen, A.C.G.; van Miltenburg, J.C.; Blok, J.G.; van Bommel, M.J.; van Ekeren, P.J.; van den Berg, G.J.K.; Oonk, H.A.J. (2002) Liquid-vapour equilibria of the methyl esters of alkanolic acids: vapour pressures as a function of temperature and standard thermodynamic function changes. **Fluid Phase Equilibria** **202**(1):109-120
- [231] van Thienen, G.; Spee, T. (2008) Health effects of construction materials and construction products. **Tijdschrift voor toegepaste Arbowedenschap** **21**(1):2-23.

- [232] Vertec (6 May 2004) **Material Safety Data Sheet: VertecBio Gold # 2**. Vertec BioSolvents Inc., Downers Grove, IL
- [233] Vertec (2003) **The Green Formulary Guide**. Vertec Biosolvents, Inc., Downers Grove, IL.
- [234] Victorian Chemicals (9 May 2005) **Material Safety Data Sheet - Esterol 111**. Victorian Chemicals Co. Pty, Ltd., Coolaroo, Victoria, Australia
- [235] VOFAPro Partners (1997) **VOFAPro Bulletin - Research on Vegetable Oil Based Cleaning Agents in Industry**. Kooperationsstelle, Hamburg.
- [236] Vollebregt, L.H.M.; Terwoert, J. (1998) LCA of Cleaning and Degreasing Agents in the Metal Industry. **The international journal of life cycle assessment** 3(1):12-17.
- [237] Von Wedel, R. (2000) CytoSol - Cleaning oiled shorelines with a vegetable oil biosolvent. **Spill Science & Technology Bulletin** 6(5-6):357-359
- [238] Walters, S.A. (14 July 2009) **Material Safety Data Sheet - SoyGold 1000**. AG Environmental Products, Omaha, NE, http://www.soygold.com/products/solvents/SG1000/SG1000_MSDS.pdf, page Web consultée le 2009-10-09
- [239] Walters, S.A. (17 July 2009) **SoyGold 1100 Material Safety Data Sheet**. AG Environmental Products, L.L.C., Omaha, NE
- [240] Walters, S.A. (22 March 2004) **Material Safety Data Sheet - CanolaGold 110**. AG Environmental Products, L.L.C., Omaha, NE, http://www.soygold.com/products/solvents/CE110/CE110_MSDS.pdf, page Web consultée le 2009-05-20
- [241] Walters, S.A. (22 March 2004) **Material Safety Data Sheet - SoyGold 2000** AG Environmental Products, Omaha, NE, http://www.soygold.com/products/solvents/SG2000/SG2000_MSDS.pdf, page Web consultée le 2009-05-20
- [242] Weast, R.C.; Astle, M.J. (1982) **CRC Handbook of Chemistry and Physics - 63rd Edition**. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
- [243] Wey, H.E. (1980) **Effects of fatty acid methyl esters on mutagenesis and ornithine decarboxylase activity in cultured chinese hamster cells**. A thesis submitted to the Division of Graduate Studies of the University of Cincinnati in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in the Department of Environmental Health of the College of Medicine, Cincinnati, OH
- [244] Wildes, S.G. (2007) **Solvents - A Market Opportunity Study**. Omni Tech International, Ltd, Midland, MI.
- [245] Wolf, K.; Morris, M. (2006) **Automotive Aerosol Cleaning Products: Low-VOC, Low Toxicity Alternatives**. Prepared for the Cal/EPA's Department of Toxic Substances Control and the City of Santa Monica; Institute for Research and Technical Assistance, Glendale, CA, <http://www.irta.us/DTSC%20Auto%20Repair%20Report.pdf>, page Web consultée le 2009-07-29
- [246] WSI (18 May 2004) **Glysol™ SA - Material Safety Data Sheet**. WSI Workcell Systems Inc., Highland Park, IL, <http://www.workcellsystems.com/GlysolSA%20MSDS.pdf>, page Web consultée le 2008-09-19
- [247] WSI (25 August 2006) **Glysol™ PC - Material Safety Data Sheet**. Workcell Systems Inc., Highland Park, IL, <http://www.workcellsystems.com/GlysolPC%20MSDS.pdf>, page Web consultée le 2009-08-05

[248] Zhang, X.; Peterson, C.; Reece, D.; Haws, R.; Möller, G. (1998) Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers** **41**(5):1423-1430.

ANNEXE I

Noms et formules semi-développées de 11 acides gras (186)

Acide gras*	Nom trivial	Formule semi-développée
4:0	Butyrique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$
6:0	Caproïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$
8:0	Caprylique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$
10:0	Caprique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$
12:0	Laurique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$
14:0	Myristique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$
16:0	Palmitique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$
18:0	Stéarique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$
18:1	Oléique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
18:2	Linoléique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$
22:1	Érucique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}_2\text{H}$

* Acide gras n:m où n désigne le nombre d'atomes de carbone et m le nombre de doubles liaisons

ANNEXE II

Composition typique en acides gras de trois huiles végétales exprimée en pourcentages massiques

Nature de l'acide		Huile de canola (173)	Huile de soja (173)	Huile de coco (93)
Acides gras saturés				
Caprylique	8:0	-	-	8
Caprique	10:0	-	-	7
Laurique	12:0	-	-	48
Myristique	14:0	0,1	0,1	16
Palmitique	16:0	3,6	10,8	9
Stéarique	18:0	1,5	4	2
Arachidique	20:0	0,6	-	-
Béhénique	22:0	0,3	-	-
Lignocérique	24:0	0,2	-	-
Acides gras monoinsaturés				
Myristoléique	14:1	-	-	-
Palmitoléique	16:1	0,2	0,3	-
Oléique	18:1	61,6	23,8	7
Gadoléique	20:1	1,4	0,2	-
Érucique	22:1	0,2	-	-
Acides gras polyinsaturés				
Linoléique	18:2	21,7	53,3	2
Linoléinique	18:3	9,6	7,6	-

ANNEXE III

Propriétés physicochimiques des EMAG d'huile de soja, de canola et de coco

	EMAG d'huile de soja	Références	EMAG d'huile de colza/canola	Références	EMAG d'huile de coco	Références
Noms commerciaux	Steposol ME Steposol SB-D SoyGold 1100 Radia 7064	(162,198,19 9,239)	CanolaGold 110	(240)	Steposol C-48 Radia 7117	(161,201)
Composition	Mélange des esters méthyliques des acides linoléique (52 %), oléique (25 %), palmitique (12 %), linoléique (6 %) et stéarique (5 %)	(144)	Mélange des esters méthyliques des acides oléique (64,7 %), linoléique (16,5 %), linoléique (9,4 %), palmitique (4,3 %), gadoléique (1,9 %), stéarique (1,7 %), béhénique (1 %) et arachidique (0,5 %)	(149)	Mélange des esters méthyliques des acides laurique (57%), myristique (22%), oléique-stéarique (12%) et palmitique (9%)	(202)
Numéro CAS	67784-80-9 68919-53-9	-	85586-25-0 73891-99-3	-	61788-59-8	-
Masse molaire moyenne (g/mol)	293	(131)	296	(149)	220	(131)
État physique	Liquide jaunâtre	(52)	Liquide jaunâtre	(94)	Liquide limpide à 25 °C	(202)
Masse volumique (kg/m ³)	0,884 à 25 °C	(131)	0,882 à 15 °C	(173)	0,869 à 15 °C	(131)
Point d'ébullition (°C)	348	(131)	338 - 347	(131)	187	(201)

	EMAG d'huile de soja	Références	EMAG d'huile de colza/canola	Références	EMAG d'huile de coco	Références
Point d'éclair (°C)	141 - 171	(131)	177	(149)	107	(7)
Point de fusion (°C)	- 0,6	(200)	- 10,9	(200)	- 2,8	(201)
Point d'écoulement* (°C)	-3 à -1	(131)	- 13,8	(200)	- 2,4	(201)
Pression de vapeur (Pa)	< 133 ⁷⁴ 240 à 20 °C	(226) (238)	80 ⁷⁵ à 20 °C	(9)	< 133 à 20 °C	(234)
Tension superficielle (N/m) à 40 °C	-	-	0,02788	(131)	0,02611	(131)
Taux d'évaporation	0,0098 ⁷⁶	(226)	-	-	-	-
Viscosité dynamique (mPa·s)	-	-	3 - 6 à 20 °C	(134)	11 à 25 °C	(201)
Viscosité cinématique à 40 °C (mm ² /s)	3,05 - 4,08	(131)	3,5 - 5	(131)	2,7 - 3,5	(131)
Solubilité	Insoluble dans l'eau	(52)	Insoluble dans l'eau	(94)	Insoluble dans l'eau Soluble dans le méthanol, le kérosène et le xylène	(201)
Paramètres de solubilité de Hansen**	$\delta_d = 16,2 \text{ (MPa)}^{1/2}$ $\delta_p = 4,9 \text{ (MPa)}^{1/2}$ $\delta_h = 5,9 \text{ (MPa)}^{1/2}$	***	$\delta_d = 18,48 \text{ (MPa)}^{1/2}$ $\delta_p = 6,3 \text{ (MPa)}^{1/2}$ $\delta_h = 6,3 \text{ (MPa)}^{1/2}$	(141)	$\delta_d = 34,56 \text{ (MPa)}^{1/2}$ $\delta_p = 11,12 \text{ (MPa)}^{1/2}$ $\delta_h = 11,44 \text{ (MPa)}^{1/2}$	(130)

⁷⁴ La méthode ASTM D 5191 a été utilisée dans laquelle la pression de vapeur est déterminée à 37,8 °C (17).

⁷⁵ Cette valeur semble très élevée en comparaison de celle du palmitate de méthyle, le composant le plus volatil du canolate de méthyle. En effet, van Genderen et coll. rapportent une pression de vapeur mesurée pour le palmitate de méthyle de 0,01466 Pa à 30 °C (230). En outre, la pression de vapeur de l'oléate de méthyle, le composant principal du canolate de méthyle, est égale à 0,00084 Pa à 25 °C (222).

⁷⁶ La méthode ASTM D 3539 a été utilisée où le taux d'évaporation est déterminé relativement à celui de l'acétate de butyle normal (16).

	EMAG d'huile de soja	Références	EMAG d'huile de colza/canola	Références	EMAG d'huile de coco	Références
	$\delta_d = 16,6 \text{ (MPa)}^{1/2}$ $\delta_p = 5,2 \text{ (MPa)}^{1/2}$ $\delta_h = 8,2 \text{ (MPa)}^{1/2}$	(57)				
Indice Kauri-butanol	58	(225)	55	(200)	68	(201)
Réactivité	Incompatible avec les oxydants forts, possibilité de combustion spontanée	(52)	Éviter le contact avec les acides forts, les bases et les oxydants	(94)	-	-

* Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie sans agitations dans des conditions normalisées.

** δ_d : composante de dispersion, δ_p : composante polaire et δ_h : composante reliée aux ponts hydrogène

*** Les trois premiers paramètres de solubilité de Hansen pour l'EMAG d'huile de soja proviennent du site Web du fabricant AG Environmental Products, Omaha, NE (Voir : http://www.soygold.com/products/solvents/SG1100/sg1100_hansen.htm) qui fabrique le SoyGold 1100, un EMAG pur, sans antioxydant (<http://www.soygold.com/products/solvents/SG1100/sg1100.htm>). Les paramètres de Hansen issus de la publication Web étaient dans les unités du système C.G.S., c'est-à-dire en $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$. Ils ont été transformés en S.I., c'est-à-dire en $\text{MPa}^{1/2}$, en utilisant le facteur de conversion suivant : $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} = 2,0455 \text{ MPa}^{1/2}$ (95). Srinivas et coll. rapportent récemment des paramètres de solubilité de Hansen légèrement différents pour le soyate de méthyle (193).

ANNEXE IV

Numéros CAS et dénominations chimiques de 42 EMAG

Numéro CAS	Nom chimique
106-70-7	Ester méthylique de l'acide caproïque (caproate de méthyle)
110-42-9	Ester méthylique de l'acide décanoïque (caprate de méthyle)
111-11-5	Ester méthylique de l'acide octanoïque (caprylate de méthyle)
111-82-0	Ester méthylique de l'acide dodécanoïque (laurate de méthyle)
112-39-0	Ester méthylique de l'acide hexadécanoïque (palmitate de méthyle)
112-61-8	Ester méthylique de l'acide stéarique (stéarate de méthyle)
112-62-9	Ester méthylique de l'acide (9Z)-octadéc-9-énoïque (oléate de méthyle)
112-63-0	Ester méthylique de l'acide linoléique (linoléate de méthyle)
124-10-7	Ester méthylique de l'acide myristique (myristate de méthyle)
301-00-8	Ester méthylique de l'acide alpha-linolénique (linoléate de méthyle)
929-77-1	Ester méthylique de l'acide béhénique (béhénate de méthyle)
1120-28-1	Ester méthylique de l'acide arachidique (ou acide eicosanique)
1120-25-8	Ester méthylique de l'acide palmitoléique ((Z)-hexadéc-9-énoate de méthyle)
1120-34-9	Ester méthylique de l'acide (Z)-docos-13-énoïque (ou acide érucique)
1731-92-6	Ester méthylique de l'acide heptadécylrique (ou acide margarique) (margarate de méthyle)
2442-49-1	Ester méthylique de l'acide tétracosanoïque (ou lignocérique)
7132-64-1	Ester méthylique de l'acide pentadécanoïque
16326-32-2	Ester méthylique de l'acide gamma-liloléique
56219-06-8	Ester méthylique de l'acide myristoléique
61788-59-8	EMAG dérivés d'huile de coco
61788-61-2	EMAG dérivés du suif
67762-26-9	EMAG en C ₁₄ -C ₁₈ et C ₁₆ -C ₁₈ -insaturés
67762-37-2	EMAG en C ₈ -C ₁₈ et C ₁₈ -insaturés
67762-38-3	EMAG en C ₁₆ -C ₁₈ et C ₁₈ -insaturés

Numéro CAS	Nom chimique
67762-40-7	EMAG en C ₁₀ -C ₁₆
67784-80-9	Ester méthylique d'huile de soja (soyate de méthyle)
67810-35-9	Ester méthylique de l'acide gadoléique
68919-53-9	EMAG dérivés du soja ⁷⁷
68919-54-0	EMAG dérivés d'huile de tournesol
68937-81-5	EMAG en C ₁₈ et C ₁₈ -insaturés
68937-83-7	EMAG en C ₆ -C ₁₀
68937-84-8	EMAG en C ₁₂ -C ₁₈
68990-52-3	EMAG dérivés d'huile végétale
73891-99-3	Esters méthyliques d'huile de colza
74499-22-2	EMAG dérivés du tallöl
85566-26-3	EMAG en C ₈ -C ₁₀
85566-27-4	EMAG en C ₁₂ -C ₁₆
85586-21-6	EMAG en C ₁₆ -C ₁₈
85586-25-0	EMAG dérivés du colza (canola)
91051-16-0	EMAG dérivés de l'huile de lin
91051-32-0	EMAG dérivés de l'huile de palmiste
91051-34-2	EMAG dérivés de l'huile de palme
129828-16-6	EMAG dérivés d'huile de canola

⁷⁷ La différence entre le 67784-80-9 et le 68919-53-9 concerne les impuretés. En effet, le premier est fabriqué par transestérification de l'huile de soja avec le méthanol alors que le deuxième est fabriqué en obtenant d'abord les acides gras de l'huile de soja par hydrolyse, suivi de leur estérification. Cette dernière procédure assure l'obtention d'un mélange exempt d'impuretés.

ANNEXE V

Liste de 19 fabricants, distributeurs ou formulateurs de produits à base d'EMAG*

A) Fabricants d'EMAG

Nom de la compagnie et coordonnées	Produits commercialisés
Bio-Diésel Québec 650, route 349 Saint-Alexis-des-Monts, QC J0K 1V0 Canada Téléphone : 819 265-2026 Télécopie : 819 265-2464	L'entreprise fabrique du biodiesel à partir d'huiles végétales recyclées, de graisses animales et d'huiles de cuisson usées. Parmi les produits actuellement commercialisés, on retrouve des lubrifiants et des huiles de coffrage mais pas de solvants. http://www.bio-dieselquebec.ca/index.html
Cognis Canada Corporation 2290 Argentia Road Mississauga, ON L5N 6H9 Canada Téléphone : 905 542-7551 Télécopie : 905 542-7566	Produits à base d'EMAG d'huiles de soja et de coco http://www.cognis.com/company/ <u>Exemples de marques de commerce</u> : Texaprint® SDM, Pernil® ME SU, Agnique ME 18S-U
Rothsay Biodiesel 605, 1 ^{ère} Avenue Ville Ste-Catherine, QC J5C 1C5 Canada Téléphone : 450 632-3250 Télécopie : 450 632-4703	L'entreprise fabrique essentiellement du biodiesel à partir de graisses animales et d'huile de friture recyclées. http://www.rothsaybiodiesel.ca/Francais/home.aspx
Stepan Canada Inc. 3425 Harvester Road, Unit 101A Burlington, ON L7N 3N1 Canada Téléphone : 905 814-7231 Télécopie : 905 814-7233	Produits à bases d'EMAG d'huiles de soja et de coco http://www.stepan.com/en/search.asp <u>Exemples de marques de commerce</u> : Stepan C-48, Steposol ME, Steposol ROE-W, Steposol SC
AG Environmental Products 12700 West Dodge Road Omaha, NE 68154 États-Unis Téléphone : 800 599-9209 Télécopie : 402 498-2247	Produits à base d'EMAG d'huile de soja ou de canola http://www.soygold.com/products/solvents/solvents.htm <u>Exemples de marques de commerce</u> : Soygold 1000, Soygold 1100 Soygold 2000, Soygold 2500, Canolagold 110
Cargill Industrial Oils and Lubricants 12201 Torrence Avenue	Produits à base d'EMAG d'huiles de soja et de colza http://www.techoils.cargill.com/products/industrial_oils_fatty.h

Nom de la compagnie et coordonnées	Produits commercialisés
Chicago, IL 60617 États-Unis Téléphone : 773 375-7255	tm
Lambent Technologies Corporation 3938 Porett Drive Gurnee, IL 60031 Etats-Unis Téléphone : 800 432-7187	Produits à base d'EMAG d'huile de canola et de soja http://www.petroferm.com/lambent/home.asp <u>Exemples de marques de commerce</u> : Oleocal [®] ME -112, Oleocal [®] ME -130
Procter & Gamble Chemicals 11530 Reed Hartman Highway Cincinnati, OH 45241 États-Unis Téléphone : 800 477-8899 Télécopie : 513 626-3145 Courriel : chemicalsinfo.im@pg.com	Coupes légères (C ₈ -C ₁₀), moyennes (C ₁₂ -C ₁₄) et lourdes (C ₁₆ -C ₁₈) d'EMAG http://www.pgchemicals.com/default.asp?page=me&region=Americas
INEOS Champlor Z.I. Baleyecourt 55100 Verdun France Téléphone: +33 (0) 3 29 83 32 00 Télécopie: +33 (0) 3 29 86 18 15 Courriel : msds@ineosenterprises.com	EMAG à base d'huile de colza
Mosselman Oleochemicals Route de Wallonie, 4 B-7011 Ghlin Belgique Téléphone : +32 65 395 610	Produits à base d'EMAG d'huiles de soja, de colza et de coco http://www.mosselman.be/products/FR/
Novance Rue les Rives de l'Oise BP 20609, Venette 60206 Compiègne France Téléphone : +33 (0) 3 44 90 70 07 Télécopie : +33 (0) 3 44 90 70 70	Produits à base d'EMAG d'huiles de coco et de colza http://www.novance.com/francais/marches/marche.php?idmarches=64&idtypemarches=910 <u>Exemples de marques de commerce</u> : Estorob 1292, Estorob 802.11, Solvester 1280, Solvester 1890
Oleon nv Assenedestraat 2 B-9940 Ertvelde Belgique	Produits à base d'EMAG d'huiles de soja et de coco http://www.oleon.com/solvents.html

Nom de la compagnie et coordonnées	Produits commercialisés
Téléphone : +32 9 341 10 11 Télécopie : +32 9 341 10 00	<u>Exemples de marques de commerce</u> : Radia 7064, Radia 7117

* Liste non exhaustive

B) Formulateurs et/ou distributeurs de dégraissants et nettoyeurs à base d'EMAG*

Nom de la compagnie et coordonnées	Produits commercialisés
Biocanadian Inc. 5925, avenue Monkland, bureau 204 Montréal, QC H4A 1G7 Canada Téléphone : 514 667-2095 Télécopie : 1 888 749-2873	Distributeur exclusif des produits de la compagnie Gemtek** dont plusieurs sont à base d'EMAG d'huile de soja www.biocanadian.com <u>Exemples de marques de commerce</u> : SC-1000, EZSolv, SuperSolv
ERE Inc. 8605, rue Champ d'Eau Saint-Léonard, QC H1P 3B8 Canada Téléphone : 514 326-8852 / 1 888 287-3732 Télécopie : 514 326-8961	Commercialise un dégraissant à base d'EMAG d'huile de soja et de d-limonène http://www.ereinc.com/ <u>Marque de commerce</u> : AD-20
Laboratoires Choisy Ltée 390, boulevard Saint-Laurent Est C.P. 6, Louiseville, QC J5V 2L7 Canada Téléphone : 819 228-5564	Un dégraissant contenant de l'EMAG d'huile de soja était en développement en 2009 http://www.choisy.com/
Total Lubrifiants Canada Inc. 220, avenue Lafleur Lasalle, QC H8R 4C9 Canada Téléphone : 514 595 7579 Télécopie : 1 800 463-3955	Commercialise un dégraissant à base d'EMAG d'huile de canola et de d-limonène http://www.total-lubrifiants.ca/ <u>Marque de commerce</u> : Triboklean 75
Franmar Chemical, Inc. 502 West Taylor Street Bloomington, IL 61701 États-Unis Téléphone : 309 452-7526	Commercialise entre autres des produits de nettoyage pour encres, graffiti ainsi que des agents de démoulage du béton à base d'EMAG http://www.franmar.com/ <u>Exemple de marque de commerce</u> : Bean.e.doo®

Nom de la compagnie et coordonnées	Produits commercialisés
Vertec Biosolvents, Inc. 1441 Branding Lane, Suite 100 Downers Grove, IL 60515 États-Unis Téléphone : 630 960-0600 Télécopie : 630 960-0660	Commercialise entre autres des dégraissants industriels et décapants à base d'EMAG d'huile de soja. Certains produits sont en mélange avec du lactate d'éthyle. http://www.vertecbiosolvents.com/ <u>Exemple de marque de commerce</u> : VertecBio Gold
Workcell Systems, Inc. P.O. Box 1645 Highland Park, IL 60035 États-Unis Téléphone : 847 579-0595	Commercialise des produits nettoyants à base d'EMAG d'huile de soja http://www.workcellsystems.com/index.html <u>Exemple de marque de commerce</u> : Glysol TM SA

* Liste non exhaustive

** Voir à l'adresse URL suivante : <http://www.biobased.com/>

ANNEXE VI

Composition de 18 préparations commerciales* à base d'EMAG d'huiles végétales

Nom du produit	Composé	N° CAS	Concentrations (%)	Référence
Super AD-20	d-limonène	5989-27-5	15 - 20	(60)
	Diéthanolamine laurique	68603-42-9	0,5 - 2	
	Soyate de méthyle	67784-80-9	20 - 30	
Triboklean 75	d-limonène	5989-27-5	40 - 50	(211)
	Mélange d'esters dérivés de l'huile de canola	Non précisé	40 - 50	
	Mélange d'agents tensioactifs	Non précisé	1 - 5	
Glysol™ PC	Soyate de méthyle	67784-80-9	40 - 90	(247)
	Éther monométhyle du dipropylène glycol	34590-94-8	10 - 60	
	Antioxydant	Confidentiel	< 1	
Glysol™ SA (émulsion)	Soyate de méthyle	67784-80-9	10 - 60	(246)
	Agent tensioactif	Breveté	10 - 60	
	Éther monométhyle du dipropylène glycol	34590-94-8	5 - 30	
	Décaméthyltétrasiloxane	141-62-8	2 - 20	
VertecBio Gold # 2	Mélange d'EMAG	67784-80-9 67762-38-3	10 - 90	(232)
	Lactate d'éthyle	97-64-3	10 - 90	
SOYsolv graffiti remover	Soyate de méthyle	67784-80-9	10 - 90	(191)
	Lactate d'éthyle	97-64-3	10 - 90	
Soy Power	Soyate de méthyle	67784-80-9	60 - 70	(47)
	Solvant naphta	64742-95-6	< 10	
	Alcools éthoxylés C ₁₂ -C ₁₆	68551-12-2	< 10	
	1, 2, 4-triméthylbenzène	95-63-6	< 3	
SoyGold 2500	Soyate de méthyle	67784-80-9	Non précisé	(8)
	Diocylsulfosuccinate de sodium	577-11-7	Non précisé	
SoyGold 2000	Soyate de méthyle	67784-80-9	Non précisé	(241)
	Nonylphénol éthoxylé	9016-45-9	1 - 5	
SoyGold 1000	Soyate de méthyle	67784-80-9	Non précisé	(238)
CanolaGold 110	Ester méthylique d'huile de canola	Non précisé	Non précisé	(240)
Soysolv II	Soyate de méthyle	67784-80-9	Non précisé	(192)
	Nonylphénol éthoxylé	9016-45-9	Non précisé	
Bean•e•doo	Esters d'acides gras en	67762-38-3	Non précisé	(77)

Nom du produit	Composé	N° CAS	Concentrations (%)	Référence
Textile Ink Cleaner	C ₁₆ -C ₁₈ et C ₁₈ insaturés			
	Agents tensioactifs	Non précisé	Non précisé	
CitruSoy High Flash	Soyate de méthyle	67784-80-9	40 - 80	(75)
	Terpènes	94266-47-4	20 - 60	
Graffiti Away 2	N-méthyl-2-pyrrolidone	872-50-4	Non précisé	(153)
	Soyate de méthyle	67784-80-9	Non précisé	
	d-limonène	5989-27-5	Non précisé	
GR II	Soyate de méthyle	67784-80-9	> 70	(71)
	N-méthyl-2-pyrrolidone	872-50-4	< 30	
	Eau	-	< 5	
	Oxyde de docécyldiméthylamine	1643-20-5	< 2	
Graffiti Wipes	Glutarate diméthylque	1119-40-0	35 - 45	(210)
	Soyate de méthyle	67784-80-9	15 - 25	
	N-méthyl-2-pyrrolidone	872-50-4	15 - 25	
	Succinate diméthylque	106-65-0	15 - 25	
	Adipate diméthylque	627-93-0	5 - 10	
Graffiti Remover SAC	Distillats de pétrole	64742-47-8	25 - 35	(48)
	Soyate de méthyle	67784-80-9	25 - 35	
	Lactate d'éthyle	97-64-3	25 - 35	
	Alcool éthoxylé	34398-01-1	5 - 10	
	Undécanol	112-42-5	1 - 5	

* Liste non exhaustive