

La substitution des solvants par les nettoyants aqueux

Le dégraissage des métaux

Jérôme Lavoué
Denis Bégin
Michel Gérin

BILANS DE CONNAISSANCES

Mars 2002

B-064

RAPPORT



La recherche, pour mieux comprendre

L'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique voué à l'identification et à l'élimination à la source des dangers professionnels, et à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes. Financé par la CSST, l'Institut réalise et subventionne des recherches qui visent à réduire les coûts humains et financiers occasionnés par les accidents de travail et les maladies professionnelles.

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

Les résultats des travaux de l'Institut sont présentés dans une série de publications, disponibles sur demande à la Direction des communications ou gratuitement sur le site de l'Institut.

Dépôt légal
Bibliothèque nationale du Québec
2002

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,
mars 2002.

La substitution des solvants par les nettoyants aqueux

Le dégraissage des métaux

Jérôme Lavoué, Denis Bégin et Michel Gérin,
Université de Montréal, Faculté de médecine,
Département de santé environnementale et santé au travail

BILANS DE
CONNAISSANCES

RAPPORT

Clic Research
www.irsst.qc.ca



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

Cette étude a été financée par l'IRSST. Les conclusions et recommandations sont celles des auteurs.

RÉSUMÉ

Les nettoyeurs aqueux sont des produits qui, à l'utilisation, ne sont constitués que de quelques pour-cent d'agents actifs dissous ou en suspension dans de l'eau. Ces agents actifs comprennent des tensioactifs, des agents de pH, des agents de séquestration ou de chélation, des agents anticorrosion, des solvants et divers autres additifs. Vendus sous forme de concentrés, ils sont dilués généralement de 5 à 20 fois avant utilisation. Par convention le concentré ne contient pas plus de 10 % de composés organiques volatils, notamment de solvants. La détergence, le processus par lequel les salissures sont mises en suspension ou en solution, met en jeu plusieurs phénomènes physico-chimiques selon la composition du nettoyeur, les caractéristiques de la surface métallique à nettoyer et celles des salissures, dont les plus courantes sont les lubrifiants, les fluides de coupe et les particules solides. Une enquête sur la composition des préparations disponibles indique que les principaux tensioactifs utilisés sont les non ioniques, notamment les alcools éthoxylés et les alkylphénols éthoxylés. Les agents de pH sont des hydroxydes alcalins, du carbonate et des silicates de sodium ainsi que divers phosphates. Parmi les autres composés souvent retrouvés mentionnons l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA), l'acide nitrilotriacétique (NTA), des éthanolamines, des éthers de glycol et du d-limonène. L'agitation mécanique et la température jouent un rôle crucial dans la mise en œuvre des nettoyeurs aqueux qui peut se faire à la main, à la lance, sur fontaine, par immersion ou par aspersion, par lot ou en continu dans des systèmes intégrés. Certains systèmes impliquent l'utilisation de bactéries qui nettoient la solution en digérant certaines salissures, d'autres impliquent l'application d'ultrasons. Diverses techniques de rinçage et de séchage sont disponibles lorsque le procédé industriel est incompatible avec la présence de résidus sur la surface métallique. Des méthodes qualitatives ou quantitatives permettent de mesurer la propreté de la pièce.

L'évaluation toxicologique des nettoyeurs aqueux, mélanges souvent complexes et variés, est basée sur celle de ses composants. D'une manière générale les tensioactifs utilisés possèdent une faible toxicité aiguë comme chronique et une faible absorption dans l'organisme. Ces composés sont pour la plupart des irritants cutanés et oculaires. Des doutes persistent sur le pouvoir allergène de certains qui pourrait être relié à leur dégradation dans le temps ou à la présence d'impuretés de synthèse. Les préparations de pH élevé (>11) peuvent être irritantes ou corrosives. Des toxiques systémiques, avérés ou potentiels, comme les borates, le NTA et l'EDTA ont un potentiel très faible d'absorption dans les conditions d'utilisation des nettoyeurs aqueux. Les éthanolamines peuvent provoquer des dermatites allergiques, et former des produits possiblement cancérigènes lorsqu'en présence de nitrites. Les éthers de glycol peuvent pénétrer par la peau et, à l'exception de ceux dérivés du propylène glycol et dont la fonction alcool est secondaire, constituer un danger pour le système sanguin et reproducteur et pour le développement. L'absence de données sur l'exposition réelle aux divers composés en milieu de travail incite à la prudence, notamment par le port d'équipements de protection cutanée lorsque certaines substances sont présentes. L'impact environnemental aquatique des composants de nettoyeurs aqueux est généralement considéré comme faible, beaucoup de produits étant biodégradables ou peu toxiques ou éliminés dans les stations de traitement des eaux usées. Les alkylphénols éthoxylés et leurs métabolites, soupçonnés d'agir comme perturbateurs endocriniens, sont cependant l'objet d'une attention particulière. À cause notamment de la

présence de contaminants provenant des salissures (p. ex. huiles, métaux), les effluents doivent en règle générale être purifiés avant la décharge, soit envoyés à des sociétés spécialisées de gestion des déchets. Divers moyens de recyclage permettent cependant une longue durée de vie aux bains de nettoyage aqueux. Ces méthodes, qui sont de plus en plus répandues dans les procédés actuels, entraînent une réduction importante (voir l'élimination) des effluents aqueux et minimisent ainsi le potentiel de nuisance à l'environnement. Les caractéristiques techniques, sanitaires et environnementales des nettoyeurs aqueux font de ces produits des solutions à considérer de façon prioritaire pour la substitution des solvants organiques traditionnels pour le nettoyage des pièces métalliques.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	I
TABLE DES MATIÈRES.....	III
FIGURES ET TABLEAUX.....	VIII
SIGLES ET ACRONYMES.....	IX
1.0 INTRODUCTION	1
2.0 MÉTHODOLOGIE	2
3.0 LA CHIMIE DES NETTOYANTS AQUEUX	3
3.1 Définition.....	3
3.2 La théorie de la détergence.....	4
3.2.1 Définition	4
3.2.2 Le nettoyage des salissures liquides.....	5
3.2.2.1 Le mécanisme de « rolling up »	5
3.2.2.2 Le mécanisme d'émulsification	7
3.2.2.3 Le mécanisme de solubilisation	7
3.2.2.4 Formation d'une phase mésomorphe	7
3.2.2.5 Mécanisme de la saponification	8
3.2.2.6 Cas particulier des agrégats polycristallins	8
3.2.3 Le nettoyage des salissures solides	8
3.2.3.1 La théorie électrique.....	8
3.2.3.2 La théorie thermodynamique	8
3.3 Les caractéristiques de la solution de nettoyage.....	9
3.4 Les caractéristiques du substrat	9
3.5 Les caractéristiques des salissures	11
3.5.1 Les lubrifiants et fluides de coupe.....	11
3.5.2 Les particules solides	13
3.5.3 Les salissures de nature protéinique.....	13
3.5.4 Les résidus de flux de soudage.....	14
3.6 Les caractéristiques de la préparation détergente	14
3.6.1 Les tensioactifs.....	14
3.6.1.1 Généralités.....	14

3.6.1.2 Propriétés chimiques	15
3.6.1.3 Les tensioactifs anioniques.....	16
3.6.1.4 Les tensioactifs non ioniques	18
3.6.1.5 Les tensioactifs cationiques.....	20
3.6.1.6 Les tensioactifs amphotères	20
3.6.2 Les adjuvants ou « builders ».....	21
3.6.2.1 Définition	21
3.6.2.2 Les agents de pH	21
3.6.2.3 Les phosphates	22
3.6.2.4 Les agents de séquestration spécifiques	23
3.6.3 Les agents anticorrosion.....	23
3.6.4 Les solvants.....	24
3.6.5 Additifs divers	24
3.6.6 Composition type des préparations disponibles sur le marché actuel.....	24
3.6.6.1 Identification des composants majeurs des préparations industrielles.....	24
3.6.6.2 Catégorisation des préparations industrielles existantes	26
3.7 Les facteurs déterminants de la détergence.....	27
3.7.1 Les caractéristiques de la solution de nettoyage	27
3.7.2 La mousse.....	27
3.7.3 L'énergie mécanique	27
3.7.4 La température d'utilisation	28
3.7.5 La durée du nettoyage	28
4.0 TECHNIQUES DE MISE EN ŒUVRE DES NETTOYANTS AQUEUX	28
4.1 Les équipements de nettoyage.....	28
4.1.1 Les équipements à flux modérés de pièces	29
4.1.1.1 Le nettoyage mobile.....	29
4.1.1.2 Le nettoyage sur fontaine (« sink top » ou « sink on a drum »).....	29
4.1.1.3 Le nettoyage par immersion.....	31
4.1.1.4 Le cabinet à aspersion (« spray cabinet »)	32
4.1.2 Les équipements à flux élevés de pièces : les systèmes intégrés au procédé de fabrication	33
4.1.2.1 Les systèmes basés sur l'immersion.....	33
4.1.2.2 Les systèmes basés sur l'aspersion.....	34
4.2 Opérations de rinçage et de séchage.....	34
4.2.1 Le processus de rinçage.....	34
4.2.2 Le processus de séchage.....	35
4.3 Les techniques d'évaluation de la propreté	36
4.3.1 Définition	36
4.3.2 Les méthodes de mesure	36
4.3.2.1 Méthodes qualitatives.....	37
4.3.2.2 Méthodes quantitatives.....	38
4.3.2.3 Tests de fonctionnalité	39

5.0 TOXICOLOGIE DES NETTOYANTS AQUEUX.....	39
5.1 La toxicologie des tensioactifs	40
5.1.1 Interactions biologiques des molécules de tensioactifs.....	40
5.1.1.1 Interactions avec les protéines.....	40
5.1.1.2 Effets sur les enzymes.....	41
5.1.1.3 Effets sur les membranes.....	41
5.1.1.4 Autres effets	42
5.1.2 Éléments de toxicocinétique.....	42
5.1.2.1 Absorption.....	42
5.1.2.2 Distribution et biotransformation.....	42
5.1.2.3 Excrétion	43
5.1.3 Effets des tensioactifs sur la peau	44
5.1.3.1 Potentiel d'irritation cutanée.....	44
5.1.3.2 Effets sur la fonction de barrière de la peau.....	47
5.1.3.3 Effets allergènes.....	48
5.1.4 Irritation oculaire.....	49
5.1.5 Toxicité aiguë.....	50
5.1.5.1 Toxicité aiguë chez l'animal.....	50
5.1.5.2 Toxicité aiguë chez l'homme.....	53
5.1.6 Toxicité chronique.....	53
5.1.6.1 Effets locaux et systémiques.....	53
5.1.6.2 Effets mutagènes.....	55
5.1.6.3 Effets cancérigènes.....	56
5.1.6.4 Effets sur la reproduction.....	57
5.2 Toxicologie des agents de pH.....	58
5.2.1 Les hydroxydes	59
5.2.2 Les carbonates.....	60
5.2.3 Les silicates	60
5.2.4 Les phosphates	61
5.2.5 Les borates.....	62
5.3 Toxicologie des agents séquestrants.....	64
5.3.1 L'EDTA	64
5.3.2 Le NTA	64
5.3.3 Le gluconate de sodium.....	65
5.4 Toxicologie des agents anticorrosion.....	65
5.4.1 Les éthanolamines.....	65
5.4.2 Le nitrite de sodium.....	66
5.5 Toxicologie des solvants.....	67
5.5.1 Le d-limonène	67
5.5.2 Les éthers de glycol.....	68
5.6 Toxicologie du xylènesulfonate de sodium.....	70

6.0 EFFETS ENVIRONNEMENTAUX DES NETTOYANTS AQUEUX	70
6.1 Introduction	70
6.2 Effets environnementaux des tensioactifs	71
6.2.1 Devenir environnemental	71
6.2.2 Niveaux mesurés	72
6.2.3 Biodégradation des tensioactifs.....	73
6.2.3.1 Biodégradabilité des tensioactifs dans différents systèmes de test	74
6.2.3.2 Mécanismes de biodégradation et voies métaboliques	76
Tensioactifs anioniques	76
Tensioactifs non ioniques.....	77
Tensioactifs amphotères.....	78
6.2.4 Écotoxicité des tensioactifs	79
6.2.4.1 Tensioactifs anioniques	80
Les alkylbenzènesulfonates (LAS).....	80
Les α -oléfinesulfonates (AOS)	81
Les alkylsulfates (FAS).....	82
Les alkyléthersulfates (AES).....	82
Les sulfosuccinates.....	83
6.2.4.2 Tensioactifs non ioniques.....	83
Les alcools éthoxylés (AE)	83
Les alkylphénols éthoxylés (APE)	83
Les alkylpolyglucosides	85
Les copolymères polyoxyalkylène	85
Les alkanolamides	85
6.2.4.3 Tensioactifs amphotères	85
6.3 Effets environnementaux des agents de pH	85
6.3.1 Les phosphates	86
6.3.2 Les borates.....	86
6.4 Effets environnementaux des autres additifs.....	87
6.4.1 Les séquestrants.....	87
6.4.2 Les agents anticorrosion.....	88
6.4.3 Les solvants	89
7.0 RECYCLAGE ET ÉLIMINATION DES DÉCHETS	89
7.1 Équipements à flux modérés de pièces	89
7.2 Équipements à flux élevés de pièces : systèmes intégrés à la production.....	90
7.2.1 Méthodes de prétraitement.....	90
7.2.2 Méthodes de filtration	91
7.2.3 L'évaporation	91
7.2.4 Autres méthodes.....	92

8.0 ÉLÉMENTS DE LÉGISLATION	93
8.1 SIMDUT	93
8.2 Règlement sur la santé et la sécurité du travail.....	94
8.3 Rejets dans l'environnement	95
8.3.1 Dans l'atmosphère.....	95
8.3.2 Effluents aqueux.....	96
8.3.3 Déchets solides.....	97
9.0 DISCUSSION	99
9.1 Aspects techniques.....	99
9.2 Aspects toxicologiques.....	101
9.2.1 Exposition en milieu de travail.....	101
9.2.2 Impacts sur la santé des nettoyeurs aqueux.....	102
9.2.3 Synthèse	103
9.3 Aspects environnementaux.....	104
9.3.1 Effets environnementaux des composants des nettoyeurs aqueux.....	104
9.3.2 Effluents de nettoyage.....	105
9.3.3 Synthèse	106
10.0 PERSPECTIVES ET AXES POTENTIELS DE RECHERCHE.....	106
11.0 CONCLUSION GÉNÉRALE.....	107
12.0 REMERCIEMENTS	108
13.0 BIBLIOGRAPHIE	108
ANNEXE I : RÉSULTATS DE L'ENQUÊTE SUR LES COMPOSANTS DES NETTOYANTS AQUEUX.....	119
ANNEXE II : RECOMMANDATIONS ET CRITÈRES D'ORGANISMES NON GOUVERNEMENTAUX	124
ANNEXE III : FORMULES SEMI-DÉVELOPPÉES DES COMPOSANTS DES NETTOYANTS AQUEUX.....	126

FIGURES ET TABLEAUX

Figure N° 1 : Illustration de l'angle θ	5
Figure N° 2 : Réduction adéquate des tensions de surfaces par les tensioactifs.....	6
Figure N° 3 : Réduction incomplète des tensions de surface par les tensioactifs	6
Figure N° 4 : Dérivés de l'imidazolinium.....	20
Figure N° 5 ^a : Fontaine de nettoyage	30
Figure N° 6 ^a : Système à immersion.....	31
Figure N° 7 ^a : Système à ultrasons.....	32
Figure N° 8 ^b : Système à aspersion.....	32
Figure N° 9 ^c : Système de nettoyage intégré (basé sur l'immersion).....	33
Figure N° 10 ^d : Pièces entrant dans un système automatisé à aspersion.....	34

^a Gracieuseté de l'Institute for Research and Technical Assistance (IRTA), Santa Monica, CA

^b Gracieuseté de la société PROCECO Ltée, Montréal, QC

^c Gracieuseté de la société Crest Ultrasonics Corporation, Trenton, NJ

^d Gracieuseté de la société CAMCO Inc., Montréal, QC

Tableau N° 1 : Compositions typiques et pH d'utilisation des différentes catégories de préparations de nettoyeurs aqueux.....	26
Tableau N° 2 : Toxicité aiguë des tensioactifs anioniques chez l'animal	51
Tableau N° 3 : pH, réserve alcaline et potentiel d'irritation	59
Tableau N° 4 : Toxicité aiguë des phosphates	62
Tableau N° 5 : Effets des borates sur la reproduction et le développement.....	63
Tableau N° 6 : Doses sans effets des éthers de glycol en fonction de la nature des effets systémiques	69
Tableau N° 7 : Teneurs en nonylphénols éthoxylés et leur métabolites mesurées dans l'environnement.....	73
Tableau N° 8 : Tests de biodégradation immédiate	75
Tableau N° 9 : Biodégradation des tensioactifs en simulation de station d'épuration	76
Tableau N° 10 : Écotoxicité des LAS pour divers organismes aquatiques	81
Tableau N° 11 : Écotoxicité des α -oléfinesulfonates pour divers organismes aquatiques.....	82
Tableau N° 12 : Écotoxicité des nonylphénols éthoxylés et leurs métabolites pour divers organismes aquatiques.....	84
Tableau N° 13 : Écotoxicité des alkanolamides et alkylamidopropylbétaïnes	85
Tableau N° 14 : Classification SIMDUT des principaux composants des nettoyeurs aqueux	93
Tableau N° 15 : Valeurs limites d'exposition de composés potentiellement présents dans les nettoyeurs aqueux.....	95
Tableau N° 16 : Exigences de la CUM en matière d'effluents aqueux.....	97
Tableau N° 17 : Occurrence des composants dans les 57 fiches signalétiques recueillies ...	119
Tableau N° 18 : Composés retrouvés dans les préparations décrites dans la littérature	122
Tableau N° 19 : Critères de sélection d'un nettoyeur aqueux, aspects santé au travail	124

SIGLES ET ACRONYMES

ADN : Acide désoxyribonucléique
AES: Alkyl Ether Sulfate
AOS : Alpha Olefin Sulfonate
APE : Alkyl Phenol Ethoxylate
AS : Alkyl Sulfate
ASTM : American Society for Testing and Materials
CIRC : Centre international de recherche sur le cancer
CMC : Concentration micellaire critique
COV : Composé organique volatil
CRIQ : Centre de recherche industrielle du Québec
CUM : Communauté urbaine de Montréal
DL : Dose létale
DLVO : Desjaguin, Landaw, Verwey et Overbeek
DMT : Dose maximale tolérable
ECETOC : European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals
EDTA : Ethylenediaminetetraacetic acid
ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
FAS : Fatty Alcohol Sulfate
FAGA : Fatty Acid Glucamide
HGPR : Hypoxanthine-guanine phosphoribosyl-transferase
HLB: Hydrophilic Lipophilic Balance
HSDB : Hazardous Substances Data Bank
IRSST : Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail
LAS : Linear Alkylbenzene Sulfonate
LES: Lauryl Ether Sulfate
LOAEL : Lowest Observed Adverse Effect Level
NOEC : No Observed Effect Concentration
NOEL: No Observed Effect Level
NTA : Nitrotriacetic acid
OSEE : Optically Stimulated Electron Emission
FT/IR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy
PEG : Poly Ethylene Glycol
PHA : Poly Hydroxy Amide
PPG : Poly Propylene Glycol
POA : Poly Oxy Alkylene
RTECS : Registry of Toxic Effects of Chemical Substances
SCAQMD : South Coast Air Quality Management District
SIMDUT : Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail
SLS : Sodium Lauryl Sulfate
USNLM : United States National Library of Medicine

1.0 INTRODUCTION

Environ 200 000 travailleurs sont exposés régulièrement aux solvants organiques au Québec dans de multiples secteurs industriels. L'amélioration de l'état des connaissances en ce qui concerne la toxicité et l'impact environnemental de ces substances, ainsi qu'une législation de plus en plus restrictive quant à leur utilisation et leur élimination, rendent nécessaire la recherche de nouveaux produits ou de nouveaux procédés de remplacement. La substitution de substances ou de procédés, à propos de laquelle un bilan de connaissance a été produit en 1995 dans le but d'aider les intervenants à sa mise en place, représente un outil de prévention primaire de choix pour éliminer dans les meilleures conditions possibles l'utilisation de substances ou de procédés nocifs pour les travailleurs ou pour l'environnement [54]. Dans le but d'éviter le choix d'une méthode de remplacement mal adaptée aux besoins de l'entreprise et potentiellement plus dangereuse pour les travailleurs ou l'environnement, une démarche en neuf étapes, élaborée sur la base d'études de cas réels, a été proposée pour une mise en place optimisée du processus de substitution [22]. Les neuf étapes de la démarche sont énumérées ci-dessous :

1. Identification du problème
2. Formation du comité de substitution
3. Étude du problème et définition des critères de sélection
4. Proposition d'options de rechange
5. Essais à petite échelle
6. Évaluation des conséquences des options retenues
7. Comparaison des options et choix
8. Implantation
9. Évaluation

Un aspect critique de la démarche de substitution, particulièrement lors du choix et de l'évaluation des options de rechange, constitue la prise en compte de tous les facteurs essentiels au succès du processus. Ainsi, la méthode retenue devra être avantageuse par rapport à la précédente non seulement en ce qui concerne les aspects santé au travail et environnement, mais aussi être viable techniquement et financièrement, et enfin être acceptée par les travailleurs appelés à la mettre en œuvre. Le secteur du nettoyage industriel et du dégraissage des pièces métalliques, omniprésent dans l'industrie, représente un terrain privilégié de mise en place de la substitution. En effet les principaux procédés utilisés actuellement dans ce domaine mettent en jeu l'utilisation de solvants chlorés, (par exemple le dichlorométhane, le trichloroéthylène, et le perchloroéthylène) qui sont des substances reconnues toxiques pour l'homme et soupçonnées de causer le cancer, d'hydrocarbures issus de la pétrochimie, qui peuvent présenter un danger d'incendie, ainsi que de produits plus nouveaux comme les éthers de glycol, qui sont également toxiques pour l'homme. De plus, la plupart de ces solvants organiques sont des composés organiques volatils (COV¹) qui, en s'évaporant, sont susceptibles de favoriser la formation de smog photochimique. Les nettoyeurs aqueux, qui lors de leur utilisation ne contiennent que quelques pour-cent d'agents actifs dilués dans l'eau, sont aujourd'hui de plus en plus souvent mis en avant comme produits de remplacement possibles des solvants organiques pour le dégraissage des pièces métalliques, notamment sous l'impact de lois américaines limitant fortement les

¹ COV (Composé organique volatil) : Composé organique qui, à l'état de vapeur à la température et à la pression ambiante, participe à des réactions photochimiques susceptibles d'intervenir dans les phénomènes de smog urbain.

émissions industrielles de COV. Les nettoyants aqueux, initialement utilisés de façon marginale dans ce secteur d'activité et alors principalement composés d'agents caustiques, sont maintenant constitués de mélanges complexes de substances aux fonctions diverses, et agissent sur les salissures par le biais de multiples mécanismes physico-chimiques, à travers l'utilisation d'équipements spécifiques. Cette complexité de mise œuvre, en contraste avec l'utilisation simple des solvants organiques, rend nécessaire la disponibilité, pour les acteurs de la substitution, d'informations pertinentes sur les aspects techniques et toxicologiques de l'utilisation des nettoyants aqueux pour mener avec succès une telle démarche. Ce travail présente une revue des divers aspects de l'utilisation des nettoyants aqueux comme solution possible de remplacement des solvants organiques pour le nettoyage de pièces métalliques, à savoir les principes physico-chimiques de la détergence, les préparations utilisées aujourd'hui et leur mise en œuvre, ainsi que la toxicologie et les effets environnementaux des principaux composés rencontrés dans ces produits. Quelques éléments de législation sont également fournis.

2.0 MÉTHODOLOGIE

La majeure partie de ce travail a été effectuée par consultation de la littérature scientifique et technique disponible sur les produits nettoyants aqueux et leurs composants. Une recherche exhaustive dans les bases de données de références bibliographiques suivantes a permis d'identifier la plupart des articles scientifiques pertinents : Medline, Toxline, PolTox, Current Contents. Des articles ont également été tirés des références citées dans les revues parues sur les nettoyants aqueux. Les banques de données factuelles suivantes ont servi à recueillir certaines données physico-chimiques et toxicologiques : CHEMINFO, RTECS, HSDB.

Deux démarches plus spécifiques ont été entreprises dans le but de confirmer de façon pratique les données sur les compositions des produits de nettoyage aqueux extraites de la littérature et de caractériser les particularités du marché québécois dans ce domaine :

- Durant l'été et l'automne 2000, une enquête téléphonique a été effectuée auprès d'environ 60 fournisseurs québécois de nettoyants aqueux identifiés à partir de la base de données du Centre de recherche industrielle du Québec (CRIQ) disponible dans Internet. Les entreprises contactées étaient interrogées quant à leur fabrication ou distribution de produits destinés spécifiquement au nettoyage de pièces métalliques, et étaient sollicitées pour l'obtention des fiches signalétiques de leurs produits. Cette enquête a permis d'obtenir 50 fiches signalétiques de produits correspondant à 27 sociétés ayant accepté de fournir l'information demandée. Les renseignements contenus dans ces fiches, ainsi que dans celles recueillies sur les sites Web de grands fournisseurs américains, ont été rassemblés dans une base de données Microsoft Access dans le but de faciliter leur synthèse. Les résultats de l'enquête sont présentés au tableau N° 17 dans l'annexe I.
- Durant l'hiver 2001, un expert chimiste dans une société montréalaise fabriquant des nettoyants aqueux a été consulté, encore une fois dans le but de confirmer au niveau terrain les données extraites de la littérature, mais aussi pour recueillir des renseignements quant à la mise en œuvre technique des nettoyants aqueux et à leur utilisation au Québec.

De plus, un accent particulier a été mis sur la première partie de la présente monographie, qui concerne les aspects technologiques et techniques. Ainsi, il a d'abord paru essentiel aux auteurs de présenter de façon relativement détaillée la base théorique sur laquelle repose l'efficacité des nettoyeurs aqueux. En effet, bien que le nombre d'études de cas rapportées dans la littérature démontrant cette efficacité soit de plus en plus important, il reste qu'un certain *a priori* demeure en milieu industriel sur la capacité d'une « eau de vaisselle » à égaler les performances des solvants traditionnels. Ensuite, le caractère de mélange complexe des nettoyeurs aqueux a rendu indispensable l'étude détaillée de leurs composants pour permettre une évaluation valide de leurs impacts sur la santé et l'environnement. Enfin, la description précise des caractéristiques des différents moyens de mise en œuvre des nettoyeurs aqueux est apparue pertinente, en raison de la spécificité de ces produits quant à la diversité des systèmes disponibles, et de l'importance particulière dans le cas des nettoyeurs aqueux de choisir un procédé ajusté aux besoins de nettoyage.

Finalement, certaines doses en mg/kg de poids corporel présentées dans les sections traitant de toxicologie ont été dérivées, lorsque seules des valeurs de concentration ou de masse de composé étaient fournies, en utilisant des valeurs de référence tirées de la littérature pour le débit respiratoire et le poids corporel des espèces animales considérées [29,39].

3.0 LA CHIMIE DES NETTOYANTS AQUEUX

3.1 Définition

Les nettoyeurs aqueux sont des solutions aqueuses contenant quelques pour-cent d'agents actifs à l'utilisation. Ils sont le plus souvent obtenus par dilution de préparations détergentes concentrées, en général entre 5 et 20 fois. Lynn définit un détergent comme une combinaison de tensioactifs et d'autres substances, organiques et inorganiques, formulée pour améliorer les performances de nettoyage d'une solution aqueuse [106].

Dans le cadre de cette publication, nous considérons comme produit nettoyant aqueux toute préparation détergente utilisée en solution dans l'eau et dont le concentré contient moins de 10 % en volume de solvants organiques, par exemple de type éthers de glycol ou terpènes. Les produits contenant plus de 10 % de tels composés entrent dans la catégorie des nettoyeurs semi-aqueux et ne sont pas décrits dans cette étude. Cette définition est basée sur les préparations décrites dans la littérature et retrouvées actuellement sur le marché, et est compatible avec les critères proposés par deux agences canadienne et américaine de certification de produits commerciaux [13,155], ainsi que de la législation actuellement en vigueur en Californie [157]. Selon l'organisme de certification Green Seal (Washington, DC) et la législation californienne (SCAQMD « South coast air quality management district »), un produit sera conforme s'il contient moins de 5 % en masse de composés organiques volatils à l'utilisation [13,157]. Le critère de l'organisme de certification canadien « choix environnemental » est de 10 % pour les mêmes conditions [155].

3.2 La théorie de la détergence

3.2.1 Définition

La détergence est un processus de nettoyage durant lequel des salissures sont séparées d'un milieu solide par mise en suspension ou en solution dans un bain de nature aqueuse. Le substrat est mis en présence de la solution de nettoyage et l'air est chassé de l'interface substrat / solution.

Il y a ainsi mouillage du substrat [105]. On peut distinguer deux étapes ou phénomènes principaux dans le processus : enlèvement des salissures du substrat et stabilisation des salissures dans la solution de nettoyage (pour prévenir une redéposition sur le substrat) [83]. L'action de la solution de nettoyage est généralement facilitée par un apport extérieur d'énergie mécanique, par exemple sous forme d'agitation ou de friction, qui améliore la séparation et la dispersion des salissures, ainsi que le transfert de masse à l'intérieur du bain. L'action détersive met en jeu de nombreux phénomènes physico-chimiques [113] :

- Solubilisation
- Mouillage
- Émulsification
- Dispersion
- Séquestration
- Saponification

qui définissent les interactions entre les différents composants du système [83] :

- Le substrat, qui dans le cadre de cette étude est un objet métallique solide qui peut être sensible à l'action corrosive de certaines substances.
- Les salissures, qui peuvent se présenter sous forme solide, liquide, ou mixte.
- La solution de nettoyage dont l'action détersive résulte du mélange de la préparation et des caractéristiques chimiques de la solution utilisée (pH, dureté, niveau de minéralisation).
- L'équipement employé qui fournit au système de l'énergie mécanique ou thermique favorisant le nettoyage.

Parmi ces différents composants, Peterson indique que la nature de la préparation chimique utilisée (plus particulièrement l'action des agents tensioactifs), et l'énergie mécanique fournie, sont les déterminants majeurs des performances du système détersif [130].

Comme le souligne Ho Tan Tai, la nature mixte des salissures, qui contiennent le plus souvent des particules solides mêlées à des fluides huileux plus ou moins visqueux, rend extrêmement complexe la description globale des mécanismes de la détergence. L'auteur précise qu'une approche séparée des phénomènes de nettoyage des liquides et des solides, explicables plus simplement, permet tout de même une bonne compréhension du système global [68]. En conséquence, nous présenterons d'abord les différents mécanismes mis en jeu lors du nettoyage de salissures liquides (le plus souvent de nature huileuse ou graisseuse), avant de décrire succinctement les deux théories existantes concernant l'enlèvement des salissures solides.

3.2.2 Le nettoyage des salissures liquides

Les salissures liquides solubles dans l'eau sont nettoyées par simple solubilisation dans la solution de nettoyage. Les salissures insolubles, comme les huiles et graisses, sont enlevées par différents mécanismes qui nécessitent la présence dans la solution de nettoyage d'agents tensioactifs (le « rolling up », émulsification, solubilisation, formation de phases mésomorphes) et de sources alcalines (saponification).

3.2.2.1 Le mécanisme de « rolling up »

Lynn rapporte que le « rolling up », découlant de la théorie du mouillage, représente le phénomène déterminant lors du nettoyage d'huiles ou de graisses fluides [105]. Lorsqu'une surface métallique souillée d'huile est au contact de l'atmosphère, l'huile forme en général un film continu sur la surface, on dit alors que l'huile mouille bien la surface. Le mouillage d'une surface par un fluide est défini par un équilibre thermodynamique résultant des interactions entre les phases en présence, ici le substrat, l'huile et l'air ambiant. Ces interactions sont quantifiées par la mesure des tensions interfaciales des phases en présence, qui déterminent l'énergie libre du système, c'est-à-dire son état d'équilibre thermodynamique [68]. Il est possible de caractériser le mouillage d'une surface par une substance par l'angle θ défini comme l'angle entre la surface considérée et la tangente de la courbure d'une goutte de la substance au niveau de cette surface. L'angle θ est illustré dans la figure 1.

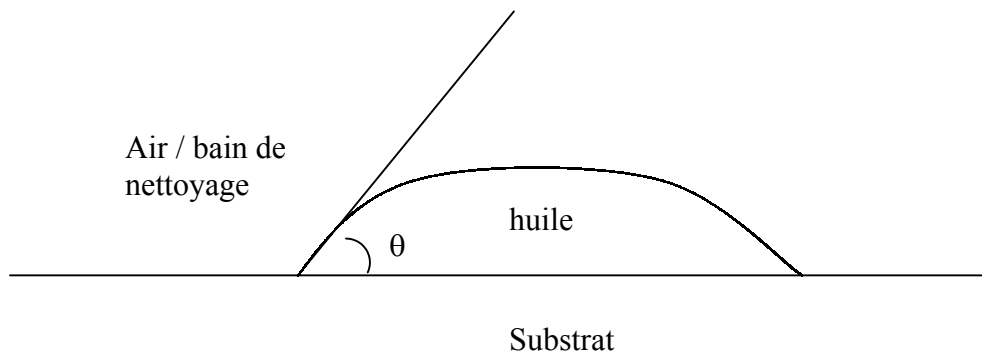


Figure N° 1 : Illustration de l'angle θ

Ainsi, un mouillage parfait serait caractérisé par un angle θ de 0° (film d'huile sur la surface) alors qu'une absence de mouillage serait caractérisée par un angle θ de 180° (gouttelette d'huile se détachant de la surface).

Lorsque la pièce souillée est plongée dans la solution de nettoyage, l'air est chassé de la surface et un nouvel équilibre s'établit entre la surface métallique, l'huile et la solution de nettoyage, conduisant à la modification de l'angle θ . Les molécules d'agents tensioactifs dans le bain de

détergence ont notamment pour fonction, en migrant à l'interface entre les différentes phases, de réduire les tensions interfaciales eau/substrat et eau/huile avec pour conséquence une augmentation de l'angle θ décrit plus haut. Si la réduction des tensions interfaciales est suffisante, le nouvel état d'équilibre sera défini par un angle θ de 180° et l'huile va se détacher du substrat sous forme de gouttelettes. Si les tensions de surface ne sont pas suffisamment réduites pour obtenir un angle θ de 180° , l'augmentation de ce dernier provoquera tout de même la formation de gouttelettes qui ne seront cependant que partiellement détachées du substrat [28]. Ces deux possibilités sont illustrées dans les figures 2 et 3.

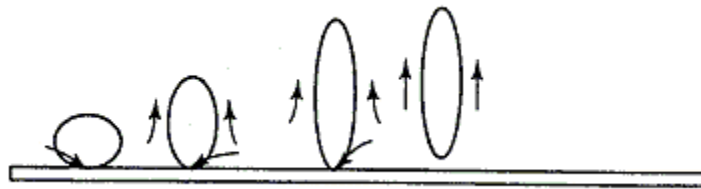


Figure N° 2 : Réduction adéquate des tensions de surfaces par les tensioactifs

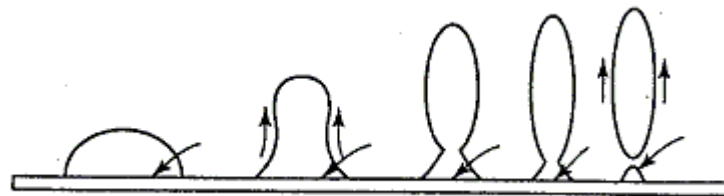


Figure N° 3 : Réduction incomplète des tensions de surface par les tensioactifs

Lange souligne que cette théorie est basée sur un équilibre thermodynamique et que le phénomène peut être limité par des facteurs cinétiques, notamment la vitesse de diffusion des molécules de tensioactifs à l'interface et le comportement hydrodynamique de la solution de nettoyage (par exemple le type d'agitation employée, voire son absence) [28]. Jakobi et coll. rapportent que l'état de surface du substrat joue un rôle important dans la détermination des tensions superficielles, et plus particulièrement que l'efficacité du mouillage par la solution de nettoyage peut être fortement diminuée par des surfaces rugueuses [83].

Après leur enlèvement de la surface du substrat, la redéposition des gouttelettes d'huile est prévenue si l'état d'équilibre thermodynamique résultant est caractérisé par un angle θ supérieur à 180° ou, le cas échéant, par l'agitation mécanique et les phénomènes d'émulsification et de solubilisation [105].

3.2.2.2 *Le mécanisme d'émulsification*

Lange définit l'émulsification, ou formation d'une émulsion, comme la dispersion d'un liquide dans un autre liquide dans lequel il n'est pas soluble, sous forme de fines gouttelettes de diamètre de l'ordre du micromètre. Il souligne que l'agitation mécanique est capable de maintenir une émulsion mais que celle-ci doit être stabilisée par l'action des agents tensioactifs migrant à l'interface gouttelette / solution de nettoyage. Les salissures huileuses peuvent ainsi être maintenues en suspension dans la solution de nettoyage après avoir été détachées du substrat. Il rapporte également que le phénomène d'émulsification augmente avec la concentration en agents tensioactifs et se stabilise lorsque la concentration micellaire critique (CMC) est atteinte [28]. La CMC, caractéristique propre à chaque agent tensioactif, est décrite au § 3.2.2.3. Kaler souligne les différences existant entre émulsion et microémulsion : la microémulsion, caractérisée notamment par de plus fines gouttelettes, forme une seule phase (eau / huile / tensioactifs) en équilibre thermodynamique stable alors que l'émulsion est constituée de deux phases thermodynamiques (eau et huile) stabilisées de façon cinétique par agitation et / ou action des tensioactifs [85].

3.2.2.3 *Le mécanisme de solubilisation*

Lorsque leur concentration augmente, les molécules d'agent tensioactif ont tendance à s'assembler pour former des micelles [68]. On peut définir les micelles comme des globules dont la paroi est formée par les molécules de tensioactif alignées côte à côte, leur partie hydrophile orientée vers l'extérieur (la solution de nettoyage), et leur partie hydrophobe (ou lipophile) vers l'intérieur. Les micelles ainsi formées ont la capacité de solubiliser ou encore d'absorber une certaine quantité de composés insolubles dans l'eau tels les acides gras, les alcools gras, les triglycérides ou encore les hydrocarbures. La solubilisation par les micelles permet donc de prévenir la redéposition des salissures de nature huileuse ou grasseuse de la même façon que l'émulsification.

La formation des micelles n'est possible que lorsque la concentration en agents tensioactifs atteint une valeur seuil : la CMC. De plus, la quantité d'huile absorbable par une micelle dépend de sa géométrie, qui est elle-même déterminée par la structure des parties hydrophobes et hydrophiles de l'agent tensioactif considéré. Ainsi les tensioactifs de type non ionique formeraient des micelles de plus grande capacité que les composés anioniques [28]. Lynn souligne de plus que le pouvoir solubilisant des tensioactifs non ioniques augmente avec leur rapport hydro-lipophile (également appelé indice HLB^2) [105].

3.2.2.4 *Formation d'une phase mésomorphe*

Lynn et Ho Tan Tai rapportent qu'en présence de salissures huileuses polaires, l'action concomitante de l'eau et de tensioactifs peut provoquer, à l'interface solution de nettoyage / salissure, l'apparition d'une phase appelée « phase liquide cristalline » ou phase mésomorphe. Cette phase est caractérisée par une forte concentration en molécules de tensioactif ayant pénétré dans la phase huileuse qui se trouve alors fluidifiée. La phase mésomorphe est

² HLB (« hydrophilic-lipophilic balance ») : indice mesurant l'importance relative des parties hydrophiles et hydrophobes d'une molécule de tensioactif. Plus le HLB est élevé, plus la partie hydrophile est prépondérante.

ensuite dispersée par afflux osmotique de l'eau de la solution détergente [68,105]. Selon Lynn ce phénomène existe de façon importante pour des concentrations en agent tensioactif entre 2 et 5 %, particulièrement dans le cas de tensioactifs de type non ionique. L'auteur souligne que dans ces conditions la solution détergente peut littéralement liquéfier de grandes quantités de salissures huileuses polaires [105].

3.2.2.5 Mécanisme de la saponification

En présence de solutions alcalines, les acides gras (acides carboxyliques à longue chaîne carbonée) et les triglycérides (les esters de glycérol des acides gras) réagissent pour former les sels métalliques des acides carboxyliques correspondants, appelés savons. La réaction de dé-estérification des triglycérides est appelée saponification des graisses. Les savons de sodium sont en général solubles dans l'eau alors que les savons de calcium sont le plus souvent insolubles [68]. Les solutions détergentes alcalines sont donc indiquées pour nettoyer les graisses animales ou végétales.

3.2.2.6 Cas particulier des agrégats polycristallins

Ho Tan Tai rapporte un mécanisme particulier d'action des tensioactifs dans le cas de salissures grasses apolaires nettoyées à des températures en dessous de leur point de fusion, et donc à l'état solide. Ainsi, selon l'auteur, les molécules de tensioactifs pénètrent dans les fissures et autres irrégularités de ces souillures et les fragmentent, permettant ainsi leur dispersion dans la solution détergente [68].

3.2.3 Le nettoyage des salissures solides

Selon Ho Tan Tai, deux théories expliquent de façon complémentaire le processus de nettoyage des particules solides, la théorie électrique ou DLVO (d'après Desjaguin, Landaw, Verwey, et Overbeek) et la théorie thermodynamique ou procédé Lanza [68].

3.2.3.1 La théorie électrique

La théorie électrique, qui explique notamment les processus de coagulation et de floculation des systèmes colloïdaux, est basée sur le calcul de l'énergie nécessaire pour séparer une particule du substrat. Cette énergie est déterminée par la résultante des forces d'attraction (dues aux forces de Van der Waals) et des forces de répulsion (dues aux doubles couches électriques entourant les particules en solution) existant entre le substrat et les particules. L'action détergente a lieu dans ce cas par migration de molécules de tensioactif à l'interface particule / substrat, ce qui augmente considérablement le phénomène de répulsion électrostatique, réduisant ainsi l'énergie nécessaire pour séparer les salissures du substrat [68].

3.2.3.2 La théorie thermodynamique

La théorie thermodynamique, aussi appelée théorie de l'adsorption ou procédé Lanza, repose sur les mêmes principes que le procédé de « rolling up ». Ainsi une particule se détachera du substrat si l'énergie libre du système résultant, déterminée par les tensions interfaciales des phases en présence, est inférieure à celle du système initial. La fonction des agents tensioactifs est ici

encore une fois de réduire les tensions superficielles entre la solution et le substrat et entre la solution et les particules (en migrant aux interfaces) afin que l'état d'équilibre final soit l'état nettoyé. Lynn souligne que pour un état thermodynamique donné, il n'y a pas d'équilibre dynamique entre l'état dispersé (nettoyé) et aggloméré (particules restant collées au substrat). Ainsi, pour des conditions données de température, de pression et de concentration de la solution en électrolytes et agents tensioactifs, ce principe du « tout ou rien » devrait conduire à un substrat soit entièrement nettoyé, soit restant souillé. L'auteur précise cependant que la nature composite des particules présentes sur un substrat, leurs granulométries différentes ainsi que les limitations cinétiques du système détergent, créent un effet d'équilibre apparent dans lequel seulement une partie des salissures est dispersée [105].

Lynn met l'accent sur l'importance de l'agitation mécanique dans la solution de nettoyage, qui permet de maintenir un gradient de diffusion à la surface du substrat, favorisant le détachement de nouvelles particules. L'énergie mécanique fournie entraîne également l'éloignement des salissures détachées de la surface du substrat [105].

3.3 Les caractéristiques de la solution de nettoyage

L'eau constitue la base évidente de tout système de nettoyage aqueux. Il est néanmoins important de souligner que les caractéristiques de l'eau disponible pour le nettoyage varient dans l'espace et dans le temps, et que ces caractéristiques doivent être prises en compte dans le choix d'une solution détergente, voire même dans certains cas dans le choix de l'équipement à utiliser. Le paramètre déterminant la qualité de l'eau pour la détergence est la dureté, qui reflète la quantité de calcium et de magnésium dissous, le plus souvent sous forme de bicarbonate [68]. En effet, les ions calcium et magnésium présents dans l'eau, ainsi que d'autres cations présents en moindre quantité, ont des effets négatifs à la fois sur les performances de la solution détergente et sur l'équipement utilisé. Ces ions sont par exemple capables d'inactiver les tensioactifs anioniques en formant des liaisons ioniques avec eux. Ils peuvent également former des précipités avec des composés présents dans la solution de nettoyage, particulièrement les carbonates et les savons, ce qui entraîne la formation de mousse ou encore de particules se déposant sur les parois de l'équipement comme le calcaire, bien connu pour ses effets sur les performances des machines à laver le linge [83]. Lynn rapporte également que le calcium présent dans les particules de salissure pourrait agir comme agent liant entre le substrat et les salissures [105]. La solution proposée par les formulateurs de détergents est l'ajout de composés chimiques dont la fonction est de « désactiver » les ions magnésium et calcium, ainsi que d'autres cations polyvalents. Il est donc important, lors de l'utilisation de solutions détergentes, de connaître la dureté de l'eau utilisée, et la capacité du détergent à contrebalancer les effets potentiels de cette dureté.

3.4 Les caractéristiques du substrat

Dans le cadre de cette étude, le substrat se compose d'une ou plusieurs pièces métalliques de formes quelconques, enduites ou non d'un revêtement (peinture par exemple). Le nettoyage de pièces métalliques fait partie intégrante de nombreux procédés industriels, non seulement dans le domaine du travail des métaux mais aussi dans la maintenance et l'entretien mécanique. Spring

donne une liste assez complète des activités industrielles impliquant une étape de nettoyage de surfaces métalliques [152]:

- Application de peinture
- Émaillage
- Électroalvanisation
- Application de couches de conversion
- Assemblage
- Soudage, brasage
- Maintenance / réparation d'équipements
- Propreté générale et sécurité de manipulation
- Considérations esthétiques
- Obligations légales
- Spécification d'un client
- Fonctionnalité

Dans chacun des cas cités précédemment, la surface métallique doit être nettoyée en conformité avec l'opération ou le traitement qu'elle doit subir [113].

Les caractéristiques physiques du substrat influencent le choix du système nettoyant. En effet la taille et la masse d'une pièce métallique limitent le type de matériel utilisable pour leur nettoyage. De plus, des pièces de forme complexe et comportant de nombreux interstices ou trous borgnes réduisent l'accès des agents actifs aux salissures et certaines formes d'énergie mécanique comme les ultrasons peuvent alors devenir nécessaires. D'autre part, l'état de surface de la pièce joue également un rôle dans la détergence. Ainsi, une surface rugueuse (par exemple contaminée par des couches d'oxyde irrégulières) ou poreuse diminue l'efficacité du nettoyage [152]. Notons également que la présence d'un revêtement protecteur sur la surface métallique restreint l'utilisation de produits ou de procédés agressifs efficaces mais susceptibles de l'altérer.

La compatibilité avec le substrat métallique est un déterminant essentiel du choix de la préparation aqueuse nettoyante. L'eau étant la composante principale du système, le substrat métallique pourrait être vulnérable à la corrosion; c'est la raison pour laquelle la plupart des nettoyants aqueux contiennent un ou des agents anticorrosion (cf. § 3.6.3). Plus spécifiquement, certains alliages et / ou métaux sont sensibles aux propriétés chimiques des solutions nettoyantes [130,152].

Les pièces d'acier issues de procédés d'usinage lourds sont souvent contaminées par des huiles anticorrosion ou de graissage très visqueuses. La nécessité d'utiliser des procédés agressifs lors du nettoyage rend alors nécessaire l'ajout d'inhibiteurs de corrosion dans les préparations détergentes. Le cuivre et le bronze sont sujets au ternissement en milieu alcalin chauffé : l'oxygène dissout réagit avec les métaux pour former une fine couche d'oxydes sur la surface (dans le cas du cuivre, il s'agit des oxydes cupriques et cuivreux). Il est important dans ce cas de déterminer si la présence de cette couche représente un obstacle en aval du procédé. Le zinc se présente souvent sous la forme d'alliages zinc / aluminium, dont la surface subit une décoloration sous l'influence de pH élevés. Le magnésium est insensible aux pH élevés mais est attaqué par des milieux faiblement alcalins. Peterson recommande dans ce cas l'utilisation de préparations à pH supérieur à 11. L'aluminium est particulièrement sensible aux solutions alcalines au contact

desquelles il se dissout en partie sous forme d'hydroxydes. Dans le cas d'alliages, il se forme à la surface de la pièce des dépôts constitués de particules des métaux non attaqués. L'aluminium nécessite donc l'emploi de préparations neutres ou faiblement alcalines et contenant des inhibiteurs de la formation des hydroxydes [130].

3.5 Les caractéristiques des salissures

Dans tout processus de nettoyage, les caractéristiques des salissures rencontrées représentent un déterminant important des conditions d'opération. C'est particulièrement vrai pour les nettoyants de type aqueux dont les préparations, comme il sera vu plus loin, doivent être adaptées aux propriétés des contaminants spécifiquement rencontrés pour une efficacité maximale, par opposition au dégraissage par des solvants organiques capables de dissoudre un large spectre de souillures [152].

Les différentes variables importantes pour la détergence et caractérisant le type de salissure rencontré comprennent la forme physique (liquide, solide, sous forme de particules de granulométries différentes), la polarité (qui détermine notamment le degré d'adhérence aux surfaces métalliques), ou encore l'état chimique (degré de polymérisation, de décomposition, nature « carbonisée »). Un facteur de complexité supplémentaire dans la caractérisation des différentes salissures vient du fait qu'elles sont souvent formées de plusieurs composés sous différentes phases et disposées de façon irrégulière sur le substrat [105]. Des interactions entre les différents composants peuvent également survenir, facilitant ou non le nettoyage. Les paragraphes qui suivent traitent plus en détail de quatre catégories de salissures rencontrées fréquemment dans le nettoyage des métaux.

3.5.1 Les lubrifiants et fluides de coupe

Selon Booser, 98 % des produits de lubrification et graisses sont composés de coupes pétrolières de masses molaires situées entre 250 et 1000 g/mol qui contiennent en général une fraction alicyclique principale ainsi qu'une fraction mineure aromatique [25]. Les huiles à caractère paraffinique sont utilisées plutôt dans la lubrification des moteurs alors que les huiles à caractère naphtéinique servent principalement de base pour les produits de lubrification limite (« boundary lubrication³ ») dans les procédés de travail des métaux [130].

Les huiles dites solubles sont également utilisées comme lubrifiant. Elles forment typiquement une macroémulsion contenant au minimum 10 % d'huile minérale dans l'eau à laquelle sont ajoutés des additifs de fonctions diverses. La présence d'eau ajoute la dimension refroidissement aux propriétés du fluide ainsi créé. Les huiles semi-synthétiques sont des micro-émulsions d'huiles dans l'eau stabilisées par l'action de tensioactifs. Ces émulsions sont plus stables que les huiles solubles et, étant plus diluées, sont plus performantes au niveau refroidissement. Il existe également sur le marché des huiles entièrement synthétiques, composées de solutions micellaires contenant des composés de type polyisobutylène ou encore polyglycol, dont les propriétés de refroidissement sont supérieures aux huiles semi-synthétiques mais dont le coût est plus élevé.

³ Régime de lubrification dans lequel le frottement et l'usure entre deux surfaces en mouvement relatif sont déterminés par les propriétés des surfaces et par les propriétés du lubrifiant, autres que la viscosité.

Les huiles naturelles (végétales ou animales) sont principalement composées d'acides gras et d'huiles grasses, qui sont des mélanges d'acides gras et de leurs esters de glycériques (triglycérides). Selon Spring, les acides gras, en tant que composés polaires, forment des liens électrostatiques et ioniques forts avec les substrats. Mélangés avec des composés non polaires, ils peuvent faire office de lien entre le substrat et ces derniers, réduisant l'efficacité du nettoyage. L'auteur souligne cependant qu'en milieu alcalin, la formation de savons d'acide gras facilite le nettoyage de mélanges d'huiles les contenant, en rompant en quelque sorte le lien substrat-huile [152].

Les graisses sont typiquement composées d'une huile lubrifiante épaissie par un agent gélifiant, le plus souvent un savon d'acide gras de lithium, calcium, sodium ou encore aluminium, présent à une teneur entre 6 et 25 % en masse. Des poudres de bentonite et d'hectorite recouvertes de composés ammonium quaternaires sont également utilisées comme agent gélifiant. Peterson rapporte enfin, dans le cas de procédés à haute température, l'usage de gel de silice, de graphite, ou encore de poudres polyurée [130].

L'établissement d'une liste exhaustive des additifs pour huiles et graisses lubrifiantes est virtuellement impossible. Nous nous limiterons à citer les plus fréquemment rencontrés dans le domaine qui nous intéresse. Ainsi, des additifs « extrême pression » sont ajoutés dans le cas des procédés mettant en jeu des forces mécaniques importantes. Ce sont en général des composés organosoufrés, des paraffines ou molécules aromatiques chlorées ou encore des esters phosphoriques. Les inhibiteurs de rouille représentent une seconde catégorie importante d'additifs. Ils peuvent agir soit en formant un film protecteur à la surface du substrat soit par réaction de passivation. Les additifs agissant par film sont principalement des composés à longue chaîne carbonée, notamment des alkanolamines, des amides d'acides gras et des composés triazole. Les autres types d'additifs rencontrés dans les lubrifiants sont des biocides, des agents antimousse, des émulsifiants, des dispersants, ou encore des améliorants de l'indice de viscosité [130].

Spring a établi une classification fonctionnelle des produits de lubrification en parallèle avec leur composition [152] :

a : Les fluides antirouille et huiles de graissage, qui peuvent être de nature polaire ou non polaire. Les produits non polaires sont principalement des huiles minérales dont la difficulté de nettoyage augmente avec la viscosité. L'utilisation de cires nécessite l'usage de températures élevées pour permettre leur fusion et faciliter leur enlèvement. Les produits polaires, acides gras, graisses et huiles synthétiques, sont susceptibles avec le temps de subir une polymérisation qui rend problématique leur nettoyage.

b : Les fluides de formage des métaux, notamment les lubrifiants d'étirage, sont composés d'huiles solubles et d'émulsions, qui sont facilement nettoyées, et d'acides gras qui sont sensibles à l'action des silicates, des savons, et des tensioactifs anioniques. Cependant, la présence éventuelle d'agents de charge sous forme de particules fines rend plus difficile le nettoyage de ces fluides. Les résines dans l'huile minérale, les huiles chlorées et les cires, également utilisées, sont beaucoup plus difficiles à enlever.

c : Lubrifiants de moteur et de transmission. Les huiles pour moteurs sont le plus souvent des huiles minérales. Les lubrifiants lourds pour les engrenages doivent être chauffés pour diminuer leur viscosité. Le nettoyage des graisses est facilité par la sensibilité des savons qui les composent aux agents détergents.

d : Les lubrifiants d'usinage. Les fluides de coupe se composent principalement d'huiles solubles et d'émulsions et sont assez facilement enlevés. Les composés soufrés ou chlorés, également utilisés, nécessitent plus d'attention.

e : Les lubrifiants de forge. Les huiles et graisses utilisées pour le forgeage des métaux contiennent généralement une forte teneur en graphite, ce qui rend leur nettoyage potentiellement problématique. De plus, les hautes températures mises en jeu entraînent le craquage et la calcination d'une partie des fluides, formant une couche résistante de type vernis. Notons cependant que le plus souvent le niveau de propreté requis pour les opérations subséquentes au forgeage est faible.

f : Les fluides contenant des solides finement divisés. Les lubrifiants de polissage sont sujets à la polymérisation due à la chaleur dégagée, ce qui contribue à rendre difficile le nettoyage combiné avec la présence de fines particules. Les composés de meulage et de rodage sont dispersés dans des huiles légères et sont facilement enlevés au moyen d'agitation mécanique combinée à l'action détergente. Les composés de brunissage, contenant essentiellement des savons, sont nettoyés dans des solutions détergentes diluées.

3.5.2 Les particules solides

Les particules solides constituent un type particulier de salissure. Elles sont principalement constituées d'oxydes métalliques, de silice, d'alumine, ou encore d'autres colloïdes minéraux. Insolubles dans l'eau ou les composés organiques, les particules doivent être enlevées du substrat par agitation mécanique et maintenues en suspension pour éviter toute redéposition. L'absorption des huiles et graisses à la surface des particules (qui peuvent dans certain cas agir comme catalyseur de polymérisation dans le cas de composés insaturés) conduit à la formation de résidus visqueux [96]. Cet effet est inversement proportionnel au diamètre des particules dont la surface disponible pour des interactions augmente lorsque leur diamètre diminue [105].

Les salissures carbonisées ou charbonneuses, sous forme de fines particules sèches, sont fortement liées au substrat mais peuvent être enlevées au moyen d'une agitation adéquate, notamment par l'usage des ultrasons. Cependant la présence simultanée d'huiles et de conditions d'opération sévères peut conduire à la formation de mélanges d'huiles polymérisées, de suies, et de particules, dont la composition est aléatoire et qui sont particulièrement délicats à nettoyer.

3.5.3 Les salissures de nature protéinique

Ces salissures sont composées de protéines partiellement précipitées, dénaturées ou carbonisées, et sont dégradées par des solutions de forte alcalinité ou acidité. Elles sont également sensibles à l'action d'agents tensioactifs.

3.5.4 Les résidus de flux de soudage

Les flux de soudage et de brasage, ou agents fondants, sont des substances organiques ou inorganiques qui permettent un meilleur mouillage du substrat métallique par le métal d'apport et le protègent de l'oxydation [94]. Après l'opération de soudage, des résidus de flux peuvent rester sur la surface métallique et interférer avec l'étape subséquente. Les agents fondants de nature inorganique (par exemple acide chlorhydrique, chlorure de zinc, chlorure d'ammonium, borates) sont de nature corrosive et nécessitent un nettoyage postopération, le plus souvent une étape de trempage dans une solution faiblement alcaline. Les agents de nature organique (par exemple composés organo-halogénés, résines naturelles ou modifiées comme la colophane⁴) laissent sur la surface des résidus qui peuvent nécessiter une étape de nettoyage complète suivant le degré de propreté requis pour le procédé suivant [2,27].

3.6 Les caractéristiques de la préparation détergente

L'eau est historiquement considérée comme un solvant polaire universel capable de dissoudre un grand nombre de composés polaires organiques et inorganiques. Cependant la nécessité d'obtenir des solutions nettoyantes performantes pour tous les types de salissures, notamment les salissures grasses et les particules, implique l'amélioration des propriétés de l'eau par addition d'ingrédients actifs pour former des solutions détergentes efficaces. Parmi ces agents, on compte majoritairement des tensioactifs, des adjuvants (ou « builders »), des solvants organiques ainsi que plusieurs autres additifs de fonctions diverses présents en faible quantité.

3.6.1 Les tensioactifs

3.6.1.1 Généralités

Ho Tan Tai définit les tensioactifs comme des molécules organiques amphiphiles, c'est-à-dire possédant une partie hydrophobe (insoluble dans l'eau) et une partie hydrophile (soluble dans l'eau). Dispersés dans un système, ces composés ont tendance à migrer vers les interfaces des différentes phases (par exemple air / eau et eau / huile) et à modifier leurs propriétés, notamment réduire les tensions interfaciales évoquées au § 3.2. C'est la raison pour laquelle on appelle également les tensioactifs agents de surface ou surfactants (contraction de l'anglais « surface active agent ») [68]. Historiquement, les premiers tensioactifs utilisés ont été les savons, sels de métaux alcalins d'acides carboxyliques à longue chaîne. La production actuelle, même si elle est majoritairement centrée sur quelques grandes classes de molécules, rend disponible sur le marché une multitude de composés toujours plus performants et spécialisés [83]. Les tensioactifs sont généralement classés en fonction de la nature de leur partie hydrophile en quatre grandes classes : les anioniques, qui portent une charge négative sur leur partie hydrophile (p.ex. les savons), les non ioniques dont la partie hydrophile est constituée d'un groupe polaire non ionisable en solution, les amphotères qui peuvent avoir une charge positive ou négative suivant le pH de la solution, et les cationiques qui portent une charge positive sur leur partie hydrophile. Ces derniers ne seront pas couverts en détail dans cette étude puisque leur utilisation est en général limitée au nettoyage acide. La partie hydrophobe des tensioactifs est en général constituée d'une

⁴ Résine naturelle composée principalement d'acides carboxyliques de haut poids moléculaire, obtenue à partir d'une variété de pins et servant de base à de nombreuses utilisations chimiques [26]

longue chaîne carbonée aliphatique, ramifiée ou linéaire, qui peut posséder une composante aromatique [40]. Une préparation détergente type contiendra un mélange de tensioactifs, en général anioniques et non ioniques, dont l'action synergique donnera, également grâce à l'action des autres composants, les propriétés nettoyantes adéquates à la solution de nettoyage.

3.6.1.2 Propriétés chimiques

L'action des tensioactifs sur les systèmes porte des noms différents suivant les phases mises en jeu. Ainsi entre deux liquides on observera des phénomènes de solubilisation ou d'émulsification. Il y aura mouillage d'un solide par un liquide ou dispersion de particules solides dans un liquide. Le moussage résultera de l'action des tensioactifs à l'interface eau / gaz [40]. Suivant la nature des tensioactifs utilisés et leur concentration, ces différents phénomènes seront plus ou moins prépondérants dans le système nettoyant étudié, en particulier le type de microstructure qui aura tendance à se former (micelles plus ou moins grandes, vésicules, émulsion, microémulsion...). Parmi les différentes caractéristiques physico-chimiques des tensioactifs, la CMC, le HLB, ainsi que la température de Kraft et le point trouble présentent un intérêt particulier à cet égard.

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à laquelle les molécules de tensioactifs vont s'associer pour former des micelles, microstructures de taille et de forme différente en fonction des caractéristiques du tensioactif considéré. La CMC dépend des conditions de température et de la présence éventuelle d'autres composés dans la préparation. En général, les propriétés détersives d'un tensioactif sont optimales lorsque sa concentration est proche de la CMC. Pour les anioniques, la CMC augmente avec la température du milieu alors qu'elle diminue pour les non ioniques [40,106].

Le rapport hydro-lipophile (HLB) permet de décrire de façon empirique la polarité des différentes molécules de tensioactifs. Il est calculé en mesurant de différentes façons l'importance relative des groupements hydrophiles et hydrophobes (ou lipophiles) de la molécule. Le HLB représente une échelle arbitraire (de 1, très peu soluble à 20, très soluble) de la solubilité d'un composé dans l'eau [68]. Peterson indique que les composés dont le HLB se situe entre 8 et 14 sont les plus efficaces en ce qui concerne la détergence puisqu'ils sont relativement solubles dans l'eau tout en possédant un caractère lipophile important, favorable à l'émulsification [130]. Kaler souligne que le HLB est déterminé à une température donnée et qu'il peut varier de façon importante lorsque les conditions changent, particulièrement pour les tensioactifs non ioniques (cas du nettoyage à haute température par exemple) [85]. Les valeurs de HLB ci-dessous sont présentées en regard des fonctions principales associées aux tensioactifs caractérisés par ces valeurs :

3 - 6	émulsion d'eau dans l'huile
7 - 9	mouillage
8 - 15	émulsion d'huile dans l'eau
12 - 15	détergence
15-18	solubilisation, hydrotropie

Point de Kraft – Point trouble :

Les tensioactifs anioniques sont caractérisés par l'augmentation de leur solubilité dans l'eau lorsque la température croît. À partir d'une certaine température, appelée point de Kraft, la solubilité augmente beaucoup plus rapidement. Ce phénomène correspond au début de la formation de micelles dans la solution.

En revanche, la solubilité dans l'eau des non ioniques diminue avec la température, et on définit le point trouble comme la température à laquelle le tensioactif devient insoluble [68]. Une efficacité détergente optimale est généralement obtenue juste en dessous du point trouble, les micelles possédant à ce moment leur taille maximale et étant le plus aptes à émulsifier les huiles [130].

3.6.1.3 Les tensioactifs anioniques [33,68,85,106,128,130]

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les agents de surface les plus fréquemment rencontrés et utilisés, et représentent actuellement le plus grand volume de production mondiale. Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être une terminaison carboxylate, sulfate, sulfonate ou encore phosphate, et se présentent en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium. Le groupe hydrophobe typique est une chaîne hydrocarbonée en C₁₂ à C₁₅ (qui possède entre 12 et 15 atomes de carbone), ramifiée ou linéaire. Les tensioactifs anioniques possèdent un pouvoir détersif important et sont particulièrement efficaces contre les particules (les substrats rencontrés étant souvent chargés négativement, les terminaisons anioniques favorisent la dispersion des particules par répulsion électrostatique). Ils sont également utilisés comme agents hydrotropes pour favoriser la solubilisation dans la solution détergente d'autres agents peu solubles dans l'eau (notamment certains tensioactifs non ioniques). Les tensioactifs anioniques présentent une faible activité bactériostatique réversible. Ils sont sensibles à la dureté de l'eau et certains sont susceptibles de subir une hydrolyse partielle dans la solution nettoyante. Les paragraphes suivants fournissent une liste des classes principales de tensioactifs anioniques susceptibles de se retrouver dans les produits nettoyants industriels, ainsi que leurs caractéristiques et spécificités majeures.

Les sulfonates (R-SO₃⁻)

Les alkylsulfonates secondaires ou (RR'HCSO₃⁻) possèdent un bon pouvoir moussant ainsi qu'une bonne solubilité. Leur capacité de mouillage augmente avec la température. Leur coût est élevé et ils sont plutôt utilisés en Europe.

Les alkylbenzènesulfonates (ABS, R-Φ-SO₃⁻) sont encore aujourd'hui les tensioactifs anioniques les plus utilisés. Le radical R peut être linéaire ou branché. Leurs sels sont neutres, résistants à l'hydrolyse acide ou alcaline, et sont peu sensibles à la dureté. Les alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS, R-Φ-SO₃⁻, où R est un groupement alkyle linéaire), sous-groupe des alkylbenzènesulfonates, en forment aujourd'hui la fraction la plus utilisée, principalement pour des raisons de biodégradabilité (les molécules branchées sont plus difficilement dégradées dans l'environnement). Les LAS possèdent des propriétés moussantes intéressantes et semblent particulièrement adaptés au nettoyage de surfaces dures.

Les α -oléfinesulfonates (AOS, $R-SO_3^-$, R est un groupement α -alcényl) sont également présents dans quelques préparations industrielles bien que leur application principale soit dans les détergents liquides à vaisselle. Ils sont hautement moussants et possèdent de bonnes propriétés détergentes.

Des sulfonaphtalènes ainsi que des fractions de raffinage de pétrole sulfonées sont également disponibles sur le marché. Elles sont caractérisées par de bonnes propriétés dispersantes.

Les sulfates ($R-O-SO_3^-$)

Les sulfates d'alkyle (FAS, « fatty acid sulfate ») sont considérés comme des tensioactifs d'avenir, principalement à cause de l'origine oléochimique de la partie hydrophobe (alcools gras). Ils sont majoritairement utilisés dans la préparation des poudres. Les très bonnes propriétés détergentes de ces composés sont contrebalancées par leur sensibilité à de fortes concentrations en électrolytes et à la température. De plus l'emploi des FAS nécessite en général l'ajout d'inhibiteurs de mousse en fonction du type d'équipement employé.

Les alkylpolyéthersulfates (AES ou « alcohol ether sulfates », $R-O-(CH_2-CH_2O)_n-SO_3^-$ sont des alkylsulfates éthoxylés dont la partie polyoxyéthylénique représente entre 10 et 40 % en masse de la molécule. Ils constituent le 3^{ième} groupe de tensioactifs en volume de vente. Malgré un pouvoir détergent légèrement inférieur aux alkylsulfates non éthoxylés, les AES sont beaucoup moins sensibles à la dureté de l'eau et à la force ionique de la solution de nettoyage. Selon la littérature consultée, les AES seraient particulièrement utilisés dans les préparations de liquides « heavy duty ». Le sous-groupe lauryl polyéthersulfate (« lauryl ether sulfate ») constitue le groupe de composés AES le plus vendu actuellement.

Les alkanolamides sulfatés (« sulfated alkanolamides », $R(SO_3^-)CONHCH_2CH_2OH$) forment une famille de tensioactifs efficaces, aux propriétés moussantes intéressantes, particulièrement stables à l'hydrolyse à haute température.

Les carboxylates ($RCOOH$)

Les acides gras ($RCOOH$) ainsi que leurs esters ($RCOOR'$) sont des tensioactifs sensibles à la dureté de l'eau et plutôt utilisés dans les préparations de soins corporels. Les acides gras éthoxylés ($R-(CH_2-CH_2O)_n-COOH$), moins affectés par la présence de cations métalliques polyvalents et non hydrolysés en milieu alcalin, sont utilisés dans certains produits industriels comme émulsifiants.

Les tensioactifs anioniques basés sur le phosphore

Les alkylphosphates ($R-O-PO_3^{2-}$), les esters d'acide alkylphosphorique ($R-O-PO_2HO-R'$) et les alkylpolyétherphosphates ($R-(OCH_2CH_2)_n-OPO_3^{2-}$), forment un groupe de tensioactifs aux propriétés détergentes modérées mais utilisés dans certaines préparations spécialisées en présence de forte alcalinité et de concentration importante en électrolytes.

La littérature technique mentionne également les sulfosuccinates, les esters de sulfo-acides gras, ainsi que les acylaminoacides et leurs sels alcalins. Cependant, leur utilisation semble restreinte

aux préparations pour les soins corporels, notamment à cause de leur très faible potentiel d'irritation de la peau.

3.6.1.4 Les tensioactifs non ioniques [68,83,106,128,130]

Les tensioactifs non ioniques constituent la catégorie des agents de surface qui connaît le plus fort développement actuellement. Leur partie hydrophile est en général de type éther de polyglycol ((CH₂-CH₂-O)_n), qui permet en milieu neutre ou alcalin la formation de liaisons hydrogène avec l'eau. Le caractère polymérique de la partie hydrophile permet notamment d'ajuster l'importance relative des parties hydrophiles et hydrophobes (en particulier de modifier le HLB). À titre d'illustration, Lynn précise que la partie éthoxylée doit représenter 60 à 70 % en masse de la molécule entière pour assurer une solubilité totale dans l'eau à température ambiante [106]. Les valeurs présentées ci-dessous représentent les fonctions principales des tensioactifs éthoxylés associées au nombre d'unités oxyéthyléniques dans la partie hydrophile :

- 1-3 émulsion de faibles quantités d'eau dans l'huile
- 4-6 émulsion de faibles quantités d'huile dans l'eau
- 7 - 12 action nettoyante, enlèvement des particules
- > 12 Propriétés spécifiques comme la solubilisation et la dispersion

Les tensioactifs non ioniques sont caractérisés par une faible sensibilité à la dureté de l'eau et au pH, ainsi que de faibles CMC, permettant une efficacité satisfaisante à basse température et en milieu neutre ou faiblement alcalin. Certains d'entre eux, dont le HLB est bas (inférieur à 8), nécessitent la présence dans la solution nettoyante d'agents hydrotropes pour permettre leur solubilisation. Le pouvoir détergent des tensioactifs non ioniques est considéré optimal lorsque la température est juste en dessous du point trouble. La valeur de ce paramètre peut être modifiée par la présence dans la solution nettoyante d'électrolytes ou d'autres agents tensioactifs, notamment anioniques. De la même façon que pour les tensioactifs anioniques, les paragraphes suivants fournissent une liste des principales classes de non ioniques susceptibles de se retrouver dans les produits nettoyants industriels, ainsi que leurs caractéristiques et spécificités majeures.

Les alcools gras (alcanediols en C₁₀-C₂₀)

Les alcools gras sont principalement utilisés comme précurseurs dans la synthèse de molécules de tensioactifs plus complexes. Il peuvent néanmoins servir de coémulsifiants pour des composés peu solubles dans l'eau.

Les éthers

Les alcools alkoxylés (éthoxylés ou propoxylés (R-O-(CH₂-CH₂-(CH₂)-O)_n-H)) forment la famille chimique principale de tensioactifs non ioniques en volume de production. Ils sont en général stables en solution, et leur degré d'hydrophilie peut être ajusté en modifiant le niveau d'éthoxylation lors de la réaction de synthèse. Le groupement propoxy étant trop peu hydrophile pour garantir la solubilité, la présence concomitante de groupements éthoxy est parfois nécessaire. Ces composés, peu sensibles à la dureté de l'eau, sont compatibles avec la majorité des tensioactifs anioniques avec lesquels il agissent de façon synergique dans la solution de nettoyage. Les alcools éthoxylés sont actuellement les tensioactifs les plus vendus sur le marché

des détergents liquides. Ils possèdent notamment des propriétés de mouillage, de dispersion et d'émulsification très intéressantes. Les alkyléthers éthoxy / propoxy (« EO / PO alkyl ethers »), qui contiennent une proportion de groupements propoxy dans leur partie hydrophile, sont moins solubles dans l'eau et possèdent des propriétés d'inhibition de la formation de mousse. Les alkylphénol éthoxylates (APE, $R-\Phi-(OCH_2-CH_2)_n-O$) sont largement utilisés dans les préparations de nettoyants alcalins pour les métaux. Le radical R est le plus souvent un groupement nonyl ou octyl, branché plutôt que linéaire pour favoriser la détergence et la solubilité.

Les copolymères polyoxyalkylène (POA, « EO / PO block copolymer ») sont également largement utilisés dans les détergents industriels pour le nettoyage du métal. Ces composés possèdent de fortes capacités de détergence, de mouillage, de dispersion et de solubilisation. Ils peuvent également servir d'agents de rinçage. Un intérêt spécifique dans certaines conditions de nettoyage provient également de leur propension à inhiber la formation de mousse. Deux structures chimiques possibles les séparent en deux sous-groupes : les éthers de polyéthylène glycol propoxylés pour lesquels la partie hydrophile constituée des groupements polymérisés éthoxy est au centre de la molécule dont les extrémités sont constituées par des groupements propoxy (PPG – PEG – PPG), et les éthers de polypropylène glycol éthoxylés pour lesquels c'est la partie constituée de groupement hydrophobes propoxy qui est au centre, entourées de groupements éthoxy (PEG – PPG – PEG).

Les alkyls polyglucosides (APG, $R-O-(Glu)_n$)

Les alkyls polyglucosides sont également employés dans les nettoyants aqueux. Ils sont caractérisés par de bonnes propriétés de mouillage et d'émulsification, et leur efficacité est peu influencée par la dureté de l'eau ou la teneur en électrolytes. Les alkylpolyglucosides sont plus coûteux que les éthoxylates mais l'argument de vente réside dans l'exploitation de matières renouvelables (leur synthèse est effectuée à partir du sucre).

Les alkanolamides ($RCONHCH_2CH_2OH$ ou $RCON(CH_2CH_2OH)_2$)

Les alkanolamides non sulfatés sont également utilisés comme tensioactifs. Ils sont obtenus par condensation d'acides gras et d'hydroxyalkylamines (principalement monoéthanolamine et diéthanolamine). Deux procédés de synthèse distincts permettent d'aboutir soit à un produit majoritairement constitué d'alkanolamide, soit à un mélange contenant également des amines et des esters d'amine et d'amide, caractérisé par une meilleure solubilité dans l'eau. Les alkanolamides, bien que leurs propriétés détergentes soient limitées, sont utilisés pour leurs propriétés dispersantes, de stabilisation de la mousse et anticorrosion.

Les acides gras éthoxylés ($R-COO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$)

Ces composés sont utilisés dans les dégraissants industriels et décapants pour leurs très bonnes capacités à émulsifier les huiles et graisses. Ils ne possèdent cependant pas de pouvoir mouillant ou moussant satisfaisant et sont hydrolysés en milieux alcalins.

Les oxydes d'amine ($R-N(CH_3)_2 \rightarrow O$)

Ces composés, parfois classifiés cationiques (l'atome d'azote est protoné en milieu acide), sont utilisés le plus souvent comme stabilisateurs de mousse. Leur forte polarité leur permet notamment d'interagir avec les tensioactifs anioniques par liaison hydrogène et de maintenir leur solubilité dans l'eau pour des concentrations élevées en électrolytes. Lynn rapporte que les oxydes d'amine sont le plus souvent utilisés en conjonction avec les alkylsulfates et les alkylpolyéthersulfates dans les détergents à vaisselle [106].

Les glucamides d'acides gras (« fatty acid glucamide », FAGA) ou polyhydroxyamides (PHA)

Ces tensioactifs sont très utilisés en Amérique du Nord dans les détergents liquides « heavy duty » comme produits de substitution des LAS (alkylbenzènesulfonates linéaires). Leur partie polaire plus compacte que celle des composés éthoxylés, permet notamment d'obtenir avec les tensioactifs anioniques de la préparation des interactions plus efficaces que les composés polyéthoxylés. Les PHA sont également moins coûteux que les alkylpolyglucosides tout en ayant des propriétés similaires.

3.6.1.5 Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques possèdent une charge positive sur leur partie hydrophile, en général dérivée de sels d'ammonium quaternaire. McLaughlin et Zisman, ainsi que Peterson, soulignent que ces composés sont rarement présents dans les nettoyants industriels alcalins, principalement en raison de leur trop forte affinité pour les substrats rencontrés qui sont généralement chargés négativement (en particulier les métaux), et de leur incompatibilité avec les agents anioniques dans la plupart des cas [113,130]. Les tensioactifs cationiques sont principalement utilisés pour leurs propriétés fongicides et bactéricides irréversibles que leur confère leur caractère nitré, ainsi que dans certaines préparations nettoyantes acides [33].

3.6.1.6 Les tensioactifs amphotères [83,106,128]

Les tensioactifs amphotères sont principalement dérivés des acides aminés et sont capables de posséder en solution aqueuse une charge positive ou négative en fonction du pH. Ces composés spécialisés sont le plus souvent utilisés en mélange comme agents hydrotropes ou encore pour améliorer les performances des autres tensioactifs présents, notamment dans les préparations

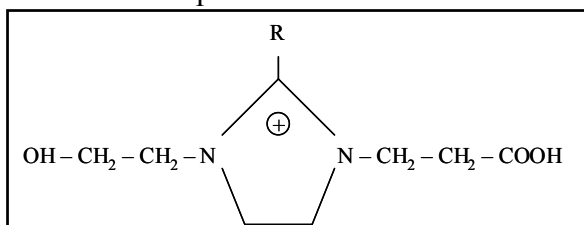


Figure N° 4 : Dérivés de l'imidazolium

neutres. Peterson souligne leur faible utilisation dans les nettoyants industriels, principalement en raison de leur coût élevé [130]. Deux exemples de tensioactifs amphotères rencontrés fréquemment sont les composés alkylbétaïnes ($R-N^+(CH_3)_2-COOH$, en milieu acide) et les dérivés de l'imidazolium (molécule présentée à la figure N° 4). Ces agents, très peu sensibles à la dureté ou la force ionique de la solution de nettoyage,

permettent de diminuer le potentiel d'irritation du détergent et d'améliorer l'efficacité des autres tensioactifs présents dans la solution (par exemple en agissant sur la formation ou la structure des

micelles). Leur prix élevé implique cependant leur utilisation en tant qu'additif plutôt que constituant principal d'un détergent.

3.6.2 Les adjuvants ou « builders »

3.6.2.1 Définition

La famille des composés qui constituent les adjuvants, ou « builders » n'est pas décrite de façon homogène dans la littérature. Peterson les définit comme les sels inorganiques dissous de métaux alcalins (sodium ou potassium) présents dans les préparations de détergent [130]. Pour McLaughlin et Zisman, ils sont plutôt caractérisés par leurs fonctions d'adoucissement de l'eau et de réserve d'alcalinité⁵ pour la solution nettoyante [113]. Dans un ouvrage récent sur les détergents, Joubert et coll. soulignent la difficulté à définir un groupe de composés appartenant à plusieurs familles chimiques différentes et qui possèdent de surcroît plusieurs fonctions (qui peuvent être communes ou non) essentielles à la détergence [84]. Les auteurs, se basant sur l'expression originale « builder system » (système de construction) proposent de définir les adjuvants comme les composés qui permettent de « construire » le système détergent autour de l'action spécifique des tensioactifs. Joubert et coll. définissent donc les adjuvants comme les composés d'une préparation nettoyante qui possèdent l'une ou plusieurs des propriétés suivantes : capacité d'adsorption des liquides (prise en charge des agents actifs liquides dans les préparations sous forme de poudre), capacité tampon (maintien du pH de la solution de nettoyage au cours du temps), adoucissement de l'eau (séquestration ou précipitation des cations métalliques polyvalents), saponification des graisses et huiles naturelles, création d'une force ionique suffisante pour améliorer l'efficacité des tensioactifs ioniques, capacité dispersante (pour éviter notamment la redéposition des salissures sur le substrat), et enfin capacité d'action synergique avec les tensioactifs. Pour plus de clarté, les différents composés répondant à cette définition ont été classés dans trois sous-groupes : les agents de pH, dont la fonction principale est d'apporter à la solution détergente une réserve d'alcalinité, les phosphates, dont les nombreuses fonctions méritent une attention particulière, et les agents de séquestration et / ou de chélation spécifiques.

3.6.2.2 Les agents de pH [83,105,113,130]

Les hydroxydes

Les hydroxydes de sodium (NaOH, CAS : 1310-73-2) et de potassium (KOH, CAS : 1310-58-3), sont largement utilisés dans les préparations de nettoyeurs pour métaux. Ils constituent les agents de pH les plus alcalins (on les appelle agents caustiques car le pH de leurs solutions peut être supérieur à 13) mais ne possèdent pas de pouvoir tampon. Ces composés sont également capables de saponifier les huiles naturelles et de provoquer l'hydrolyse des esters présents dans certains lubrifiants.

⁵ L'alcalinité possède plusieurs fonctions dans la solution de nettoyage : elle permet de neutraliser les salissures de type acide, elle favorise la solubilité et l'efficacité des tensioactifs (plus particulièrement les anioniques), elle stabilise les émulsions et exerce un effet dispersant sur les salissures.

Les silicates

Certaines formes cristallines des silicates de sodium ou de potassium : métasilicate (SiO_3^{2-} , de sodium : CAS : 6834-92-0, de potassium : CAS : 10006-28-7), sesquisilicate (SiO_4^{4-} , de sodium : CAS : 1344-09-8, de potassium : CAS : 1312-76-1), orthosilicate (SiO_4^{4-} , de sodium : CAS : 13472-30-5) sont utilisées dans les nettoyeurs aqueux comme réserve alcaline⁶ (les préparations contenant des silicates ont un pH entre 10 et 13). Les différents silicates, dont font partie les exemples précédents, sont synthétisés en faisant varier les conditions d'une même réaction chimique (calcination de silice et de carbonate de sodium) et sont caractérisés par le rapport $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, qui varie en fonction de leur structure cristalline. Les métasilicates, dont le rapport $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ est de 1, sont les plus utilisés dans les préparations détergentes et possèdent les propriétés les plus intéressantes [132]. Les silicates fournissent également une protection contre la corrosion du substrat et de l'équipement de nettoyage par une réaction de passivation à leur surface (formation d'une couche monomoléculaire de silicate du métal considéré). La présence de silicates dans la solution nettoyante peut donc se révéler incompatible avec des procédés subséquents requérant une surface libre de toute contamination (certains traitements chimiques par exemple). Les silicates possèdent enfin certaines propriétés dispersantes et de stabilisation des émulsions.

Les carbonates

Les carbonates de sodium (CAS : 497-19-8) ou de potassium (CAS : 584-08-7) sont utilisés dans les nettoyeurs aqueux pour obtenir un pH moins alcalin qu'avec les hydroxydes. Ils possèdent une très bonne capacité tampon et sont capables d'agir par adsorption comme véhicule pour les tensioactifs dans les préparations en poudre. Leur action d'adoucissement de l'eau s'effectue par précipitation des carbonates de calcium ou de magnésium, ce qui peut provoquer la dégradation de l'équipement (dépôts calcaires). Il est donc préférable qu'ils soient employés en conjonction avec des composés séquestrant spécifiques.

Les borates

Le borate de sodium décahydrate (ou borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CAS : 1303-96-4) est utilisé comme agent de pH notamment lorsque les propriétés de surface requises pour les procédés subséquents au nettoyage excluent l'utilisation de silicates. Les solutions de borax ont typiquement des valeurs de pH comprises entre 8 et 10.

3.6.2.3 Les phosphates[68,84]

Les phosphates ont été historiquement les composés adjuvants les plus largement répandus dans les détergents, notamment en vertu de leur polyvalence. La diminution de leur utilisation, principalement due au phénomène d'eutrophisation⁷ qu'ils provoquent dans les cours d'eau, a été

⁶ Réserve alcaline (reliée à la capacité tampon) d'une solution : quantité en g d'hydroxyde de sodium dans une solution qui demanderait l'ajout de la même quantité d'acide sulfurique 2 N que la solution considérée pour amener son pH à 10 [168].

⁷ Suite à une croissance excessive de certaines espèces végétales, accumulation de débris organiques dans les eaux stagnantes provoquant une désoxygénation des eaux profondes.

suivie de l'introduction dans les préparations détergentes de nombreux composés de substitution aux fonctions plus spécifiques, ce qui a entraîné la confusion évoquée précédemment à propos de la définition précise des adjuvants. Les phosphates sont cependant encore largement utilisés dans les préparations à usage industriel, secteur dans lequel la législation n'est pas très restrictive. Les phosphates dits simples, ou orthophosphates (PO_4^{3-} , de sodium : CAS : 7601-54-9, de potassium : CAS : 7778-53-2) agissent comme réserve d'alcalinité et précipitent les cations calcium et magnésium. Ils possèdent également quelques propriétés dispersantes. Les phosphates dits complexes : les pyrophosphates ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, de sodium : CAS : 7722-88-5, de potassium : CAS : 7320-34-5), les triphosphates ou tripolyphosphates ($\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, de sodium : CAS : 7758-29-4, de potassium : CAS : 13845-36-8) et les hexamétaphosphates (H_2PO_4^- , de sodium : CAS : 10124-56-8) sont des composés possédant la plupart des caractéristiques citées dans la définition du terme adjuvant. Ainsi ils sont particulièrement reconnus pour leurs propriétés de séquestration des ions durs (calcium, magnésium, métaux lourds), qui deviennent alors inactifs dans la solution nettoyante. De plus ces composés fournissent une réserve d'alcalinité à la solution, agissent comme véhicule des agents actifs dans les préparations sous forme de poudre, fournissent une forte action dispersante et exercent enfin une action nettoyante synergique avec les tensioactifs. Les phosphates complexes ont cependant tendance à s'hydrolyser sous forme d'orthophosphates en présence de forces ioniques importantes. Selon Ho Tan Tai, une solution dont l'alcalinité provient exclusivement de phosphates aura un pH entre 9,5 et 10 [68].

Remarque : Les composés inorganiques évoqués jusqu'ici sont la plupart du temps disponibles sous forme de sel de sodium ou de potassium. Jakobi et coll. soulignent que les sels de potassium sont en général plus coûteux mais plus solubles dans l'eau [83].

3.6.2.4 Les agents de séquestration spécifiques [83,105,113,130]

Plusieurs composés organiques complexants sont utilisés dans les préparations détergentes pour adoucir l'eau, c'est-à-dire se lier aux cations métalliques en solution pour prévenir leur action nuisible à la détergence. Les composés rencontrés fréquemment sont le gluconate de sodium et les sels alcalins des acides tartrique et citrique.

Certaines molécules forment des liaisons particulièrement fortes avec les cations métalliques pour former des complexes qui sont appelés chélates. Les agents de chélation sont très efficaces pour neutraliser la dureté de l'eau. On retrouve principalement deux familles d'agents de chélation dans les détergents industriels : les composés basés sur les amines, dont notamment l'EDTA (sel sodique de l'acide éthylènediamine tétracétique, CAS : 64-02-8) et le NTA (sel trisodique de l'acide nitrilotriacétique, CAS : 5064-31-3), et les composés dérivés de l'acide phosphonique, par exemple l'acide nitrilo-triméthylèneposphonique. L'avantage de ces derniers sur l'EDTA et le NTA réside dans le fait que les chélates qu'ils forment avec les métaux lourds sont récupérés en station d'épuration, contrairement aux chélates formés avec l'EDTA ou le NTA qui sont entraînés dans l'environnement (cf. § 6.4.1).

3.6.3 Les agents anticorrosion [113,130]

Les agents anticorrosion ne sont rencontrés spécifiquement que dans les nettoyeurs pour métaux. En effet durant le processus de nettoyage et de rinçage le substrat est en contact avec l'eau de la solution et l'oxygène dissout, ce qui rend possible les réactions d'oxydation de la surface du

métal nettoyé et exige l'utilisation d'additifs capables d'empêcher ce phénomène. En fonction du composé choisi, on distingue deux mécanismes de protection contre la corrosion : inhibition de l'activité de l'oxygène par liaison polaire (c'est le cas des produits dérivés de l'azote comme les éthanolamines, qui possèdent également des capacités limitées de séquestration et de saponification, ou le nitrite de sodium, CAS : 7632-00-0), ou formation d'une couche protectrice (phénomène de passivation) à la surface du métal comme c'est le cas pour les silicates. Les agents anticorrosion sont également présents dans les solutions de rinçage et sont dans certains cas susceptibles de laisser un film protecteur à la surface du substrat, permettant ainsi le stockage à l'air des pièces nettoyées sans craindre d'attaque oxydative.

3.6.4 Les solvants [113,130]

Plusieurs solvants organiques, solubles ou rendus solubles dans l'eau par l'action d'agents hydrotropes, sont utilisés dans les préparations de détergents. Leur fonction est essentiellement la dissolution des salissures de nature huileuse [113]. Les composés rencontrés le plus souvent dans les produits pour le nettoyage de pièces métalliques sont les éthers de glycol et le d-limonène (CAS : 5989-27-5). L'examen de préparations existantes actuellement sur le marché a révélé l'utilisation, dans quelques produits, de distillats de pétrole, de méthanol, d'hexylène glycol, et de terpènes autres que le d-limonène.

3.6.5 Additifs divers [83,105]

Des additifs de fonctions diverses sont également ajoutés en faible quantité aux préparations détergentes pour en améliorer les performances ou y ajouter certaines propriétés spécifiques. Ainsi, certaines alkanolamines, éthoxylées ou non, et qui possèdent également des propriétés anticorrosion, sont utilisées comme stabilisants de mousse. Le xylènesulfonate de sodium (CAS : 1300-72-7, qui est également un composé hydrotrope) ainsi que l'acide polyacrylique et les copolymères acide acrylique / acide maléique sont les dispersants les plus fréquemment rencontrés dans les nettoyants aqueux. Certains produits contiennent des composés bactéricides ou fongicides comme le nitrite de sodium, qui, par ailleurs, possède aussi un caractère anticorrosion. Enfin, des colorants, comme l'uranine (CAS : 518-47-8), ou des agents odoriférants sont parfois ajoutés aux préparations à des fins esthétiques.

3.6.6 Composition type des préparations disponibles sur le marché actuel

3.6.6.1 Identification des composants majeurs des préparations industrielles

L'identification des différents composés décrits dans les paragraphes précédents a été effectuée en deux étapes :

- Recherche des substances susceptibles de se retrouver dans les produits destinés au dégraissage de pièces métalliques à partir de la littérature scientifique disponible.
- Validation de la liste de composants obtenus par examen des substances identifiées dans les produits dont les fiches signalétiques ont été obtenues lors de l'enquête ou dans les mélanges décrits dans les ouvrages de préparation de détergents [48-51].

L'étape de validation s'est révélée essentielle car les principaux ouvrages et articles scientifiques traitant des détergents concernent les produits destinés aux lessives et aux soins corporels, qui diffèrent des produits de dégraissage industriel tant au point de vue des substrats et salissures rencontrés qu'à celui des équipements employés. Ainsi, les tableaux N° 17 et 18 présentés en annexe I fournissent la liste et la fréquence d'apparition des substances rencontrées dans les produits issus de l'enquête téléphonique (tableau N° 17) et de l'étude des formulaires édités par Flick (tableau N° 18) [48-51]. Il ressort principalement de l'analyse de ces données, en plus de la validité de la liste établie à priori, que les principaux tensioactifs utilisés dans les produits dégraissants pour les pièces métalliques sont les non ioniques, plus particulièrement les alcools éthoxylés et les alkylphénols éthoxylés, et que l'usage des phosphates demeure très répandu dans ce secteur. En revanche, dans les détergents domestiques, les anioniques gardent une position majoritaire et les phosphates tendent à disparaître, notamment en vertu de la médiatisation de leurs effets d'eutrophisation et de mesure législatives restreignant leur usage [83,105]. L'examen des tableaux N° 17 et 18 révèle de plus que la majorité des substances décrites dans les paragraphes précédents se retrouvent dans les produits disponibles sur le marché des nettoyeurs aqueux pour métaux.

Un aspect critique mis en évidence par ces recherches concernant les préparations aqueuses constitue une difficulté généralisée à connaître la composition exacte de ces mélanges. En effet, environ la moitié des fiches recueillies auprès des fournisseurs québécois et de quelques fabricants américains n'indiquaient que partiellement la composition du produit, que ce soit en utilisant des noms génériques comme « détergent neutre » pour qualifier un agent tensioactif, ou en ne fournissant aucun renseignement, laissant croire à une innocuité totale de leurs composants. Les préparations les plus récentes en particulier, qui tendent à devenir neutres ou très faiblement alcalines, ne comportaient pour la plupart que la mention « non applicable » dans la section composition. À ce sujet Welsh et coll. rapportent que plusieurs études réalisées au Canada comme aux États-Unis ont démontré qu'une proportion importante de fiches signalétiques concernant des produits chimiques ne sont pas conformes aux législations en vigueur sur les principes de droit à l'information, notamment en ce qui concerne le SIMDUT⁸ canadien. Les auteurs ont de plus analysé un détergent utilisé pour le nettoyage de carlingues d'avions dont la fiche n'indiquait aucun composant devant être divulgué et qui était identifié comme non régit par le SIMDUT ou par le Règlement sur le transport des matières dangereuses, et qui s'est révélé, après analyse, contenir 8 % de butoxyéthanol, un éther de glycol, et une quantité non précisée de phosphates et de silicates, composés qui devraient être indiqués sur toute fiche signalétique dès que présents en concentration supérieure à 1 % [164]. Ceci, ajouté au fait que d'après le tableau N° 18 environ la moitié des formules décrites dans les monographies de Flick contenaient des composés dont la nature n'était pas précisée, tend à montrer que l'enquête réalisée n'a sans doute pas permis de caractériser de façon exacte la totalité des préparations disponibles en ce moment sur le marché [48-51]. L'incertitude concerne principalement les produits neutres récents, qui sont constitués de mélanges complexes de tensioactifs dont la nature est rarement précisée. Il faut cependant souligner que l'analyse détaillée de la littérature technique disponible et notamment la consultation d'un expert dans le domaine ont permis de palier à ce manque d'informations, au moins en ce qui concerne les produits majoritairement utilisés aujourd'hui au Québec.

⁸ SIMDUT : Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail

3.6.6.2 Catégorisation des préparations industrielles existantes

La définition de catégories précises de nettoyants aqueux est rendue problématique d'une part à cause de la multitude de substances qui peuvent entrer dans leur composition et d'autre part du fait de la multiplicité des paramètres auxquels les préparations doivent s'adapter. En effet, la composition des mélanges peut changer en fonction de l'appareillage utilisé, du pH désiré, des caractéristiques du substrat métallique à nettoyer, ou encore de la nécessité ou non d'opérations de séchage et de rinçage. La prise en compte de tous ces facteurs pour arriver à des familles homogènes conduirait à un nombre rédhibitoire de catégories. En conséquence il a été décidé de retenir une classification des produits simplement en fonction de leur pH (préparations caustiques, alcalines, et neutres), ce qui permet de définir un nombre limité de catégories tout en conservant une pertinence toxicologique, notamment en ce qui concerne le potentiel d'irritation des préparations. Le tableau N° 1 présente les composants majeurs des grandes catégories proposées par M. Réjean Frenette, chimiste⁹, ainsi que leurs concentrations dans une préparation type.

Tableau N° 1 : Compositions typiques et pH d'utilisation des différentes catégories de préparations de nettoyants aqueux

Préparation type	Caustique, poudre 14>pH>12,5	Caustique, liquide 14>pH>12,5	Alcaline, poudre 12,5>pH>11,5	Alcaline, liquide 12,5>pH>11,5	Neutre, liquide 11>pH>8
Composant (%)					
Hydroxydes	65	45	-	0,4	Mélange de tensioactifs et de composés dispersants
Silicates	20	10	34	0,5	
Phosphates	10	5	35	-	
Carbonates	-	-	10	-	
Borates	-	-	5	-	
Tensioactifs non ioniques	2	3	2	15	
Tensioactifs anioniques	3	-	2	0,5	
Solvants	-	-	-	5	
Xylènesulfonate de sodium	-	-	2	5	

Les compositions présentées ci-dessus permettent d'appréhender les importances relatives des tensioactifs et adjuvants majeurs suivant le type de préparation mais n'incluent pas les multiples additifs potentiels (anticorrosion et agents de chélation par exemple) dont les plus répandus ont été présentés plus haut, et qui sont le plus souvent présents dans les préparations en concentrations inférieures à quelques pour-cent.

⁹ Réjean Frenette, Dean & Cie, Pointe-Claire QC, communication personnelle le 01/01/10

3.7 Les facteurs déterminants de la détergence

À la différence du dégraissage par solvant organique, qui s'appuie essentiellement sur le pouvoir de solubilisation du composé employé, l'efficacité du nettoyage en solution aqueuse repose sur plusieurs facteurs dont aucun ne peut être laissé de côté sans perte importante de capacité de nettoyage.

3.7.1 Les caractéristiques de la solution de nettoyage

La solution de nettoyage, constituée d'eau et de la préparation détergente, doit être adaptée d'une part au type de salissures à nettoyer et d'autre part à l'équipement employé. Ainsi, la dilution du concentré doit être optimisée pour offrir le meilleur compromis coût / efficacité, c'est-à-dire que l'on doit s'assurer d'une part que la nature et la concentration des tensioactifs utilisés soient adaptées aux mécanismes que l'on désire mettre en jeu, et d'autre part que les adjuvants soient également présents en quantité suffisante pour soutenir l'activité des tensioactifs. De plus, comme il sera vu plus loin, chaque système de nettoyage aqueux se basant sur un ou plusieurs des mécanismes de détergence décrits plus haut, il est primordial d'utiliser une préparation adaptée au type de mécanisme qui sera privilégié.

3.7.2 La mousse

La mousse peut être définie comme une dispersion d'air dans l'eau stabilisée par l'action des tensioactifs. Elle est caractérisée par deux propriétés spécifiques : la hauteur atteinte dans un récipient standard, et la stabilité dans le temps. Le pouvoir moussant d'une solution est principalement relié à la présence des agents tensioactifs et augmente avec leur concentration jusqu'à la CMC. Les tensioactifs anioniques sont en général plus moussants que les non ioniques qui, au delà du point trouble, perdent leurs propriétés moussantes pour aller jusqu'à inhiber sa formation par création d'un film étanche à la surface de la solution, prévenant tout contact entre l'air et l'eau de la solution nettoyante. Pirrota souligne que, bien que la dureté de la solution de nettoyage joue en général un rôle inhibant sur la mousse, plusieurs types de salissure sont susceptibles de favoriser sa création, notamment les graisses animales qui sont saponifiées par les agents alcalins [133]. D'après Lynn l'influence de la mousse sur la capacité détergente d'une solution de nettoyage se limite aux cas pour lesquels le ratio de solution¹⁰ (c'est-à-dire la quantité de liquide disponible par volume de substrat) est faible, puisqu'elle permet alors d'augmenter le temps de contact de la solution avec le substrat. Le nettoyage à la main ou encore l'aspersion en milieu ouvert représentent des exemples de tels cas de figure [105]. McLaughlin et Zisman rapportent en revanche que dans le cas d'équipements fermés utilisant des procédés d'agitation, la mousse peut provoquer des débordements et annuler l'effet de l'agitation mécanique par cavitation [113].

3.7.3 L'énergie mécanique

Une proportion importante du phénomène de détergence implique la séparation et le maintien en suspension dans une solution aqueuse des salissures présentes sur la surface du substrat à

¹⁰ Le ratio de solution est le rapport entre le volume du substrat et le volume de solution utilisé. À titre d'illustration, le nettoyage par aspersion possède typiquement un faible ratio de solution comparé au procédé par immersion.

nettoyer. Ceci nécessite en général un apport d'énergie externe en plus des processus chimiques provoqués par les agents actifs de la préparation. Cette énergie peut provenir du travailleur chargé de nettoyer une pièce à la main ou encore de divers procédés mécaniques employés dans les différents équipements. McLaughlin et Zisman soulignent que tout supplément d'énergie mécanique apportée à un système détersif permet de réduire la température de fonctionnement ainsi que la durée du cycle de nettoyage [113]. Les divers procédés mécaniques utilisés pour le nettoyage aqueux sont décrits en détail au § 4.1.

3.7.4 La température d'utilisation

La température joue un rôle important dans les systèmes de nettoyage aqueux. Ainsi Ho Tan Tai rapporte que même si elle exerce peu d'influence sur le mouillage, son augmentation améliore l'adsorption des tensioactifs aux interfaces, accélère la cinétique de réactions chimiques comme la saponification et facilite l'action séquestrante de certains adjuvants, notamment les phosphates [68]. Lynn précise que l'effet de la température sur la détergence est maximisé d'une part lorsque la température de liquéfaction des graisses est atteinte et d'autre part lorsque la solution nettoyante est portée à ébullition, grâce à l'énergie supplémentaire apportée par la formation de bulles de vapeur [105]. Les températures d'opération pour le nettoyage aqueux se situent de façon typique, suivant les procédés utilisés, entre 40 et 80°C.

3.7.5 La durée du nettoyage

Il paraît évident que l'efficacité du nettoyage dépend du temps alloué au contact entre le substrat et la solution de nettoyage. En effet les processus d'émulsion, de dissolution, de saponification et de pénétration des salissures, qui possèdent tous des caractéristique cinétiques propres, sont d'autant plus complets que leur temps de contact avec les salissures est long. Cependant, les exigences de productivité des procédés industriels mis en jeu déterminent en général un temps de séjour maximal à l'étape de nettoyage, temps de séjour dont la courte durée peut cependant être contrebalancée par un apport supplémentaire d'énergie mécanique ou l'augmentation de la température de nettoyage. Soulignons que dans certains cas une durée de nettoyage trop importante peut favoriser la corrosion des pièces métalliques [113].

4.0 TECHNIQUES DE MISE EN ŒUVRE DES NETTOYANTS AQUEUX

4.1 Les équipements de nettoyage

Comme il a été vu précédemment, l'agitation mécanique et la température d'opération jouent un rôle crucial dans le nettoyage aqueux, et c'est le type d'équipement utilisé qui va déterminer la nature de ces deux paramètres lors du nettoyage. À ce sujet, Peterson oppose encore une fois le nettoyage aux solvants et le nettoyage aqueux. En effet, selon l'auteur, l'efficacité du dégraissage aux solvants repose à 90 % sur la nature chimique du composé utilisé et seulement à 10 % sur le type de matériel employé. En revanche il considère que cette proportion s'inverse pour le nettoyage à base d'eau puisque dans ce cas c'est l'énergie mécanique fournie qui va permettre de mettre en contact la préparation nettoyante et les salissures [130].

Il est possible de distinguer deux grandes classes d'équipements utilisés aujourd'hui pour nettoyer des pièces métalliques au moyen de détergents : d'une part les procédés adaptés à des flux de pièces faibles ou modérés, comme par exemple les appareils utilisés dans les ateliers de maintenance, et qui fonctionnent en général par lot (« batch »); d'autre part les systèmes de nettoyage de pièces qui font partie intégrante du procédé industriel, qui sont adaptés à de hauts débits de pièces et peuvent fonctionner en continu ou par lot en fonction du type de nettoyage spécifiquement utilisé.

4.1.1 Les équipements à flux modérés de pièces

4.1.1.1 Le nettoyage mobile

À la main

Le nettoyage purement manuel au moyen d'une éponge ou d'un chiffon, ou encore par simple ruissellement de la solution, peut être utilisé pour de petites quantités de pièces. Considérant le faible ratio de bain, la préparation utilisée doit posséder un fort pouvoir mouillant et émulsifiant. Cette méthode est limitée au nettoyage de pièces modérément souillées [113].

À la lance (« power washing »)

Les pièces de grande taille, difficiles à déplacer, peuvent être nettoyées au moyen d'une lance haute pression qui projette la solution nettoyante, chauffée ou non, à la surface de la pièce. La présence de mousse est bénéfique dans ce cas puisque le temps de contact entre la solution et la pièce est allongé. Le nettoyage à la lance peut également s'effectuer par projection de vapeur au lieu de la solution [113].

4.1.1.2 Le nettoyage sur fontaine (« sink top » ou « sink on a drum »)

Système classique

Le système de fontaine de nettoyage, illustré à la figure N° 5, est basé sur le même principe que son homologue fonctionnant avec des solvants, qui est d'ailleurs le système le plus répandu dans l'industrie pour le nettoyage à petite échelle. Il consiste en un évier typiquement de dimensions 60 cm de large sur 1 m de long, reposant sur un réservoir contenant la solution nettoyante [166]. Les pièces sont placées dans l'évier et la solution est appliquée par pompage à l'aide d'un système de robinet ou d'un conduit terminé par une brosse. Un drain est relié au réservoir et la solution nettoyante est à nouveau pompée vers le conduit d'application. Certaines fontaines sont munies d'un système de purification du nettoyant aqueux [157]. Le nettoyage est effectué par le travailleur qui applique la solution et frotte la pièce au moyen d'une brosse ou d'un outil similaire. À la différence des systèmes utilisant des solvants, les fontaines de nettoyage fonctionnant avec un détergent doivent être chauffées pour maintenir l'efficacité de la solution de nettoyage (typiquement entre 40 et 50 °C), et la pression de sortie de la solution au niveau de l'embout-brosse doit être suffisante pour faciliter le travail mécanique fourni par les travailleurs [116]. Ces fontaines peuvent être construites en plastique ou en métal et la taille du réservoir peut varier entre 60 et 240 L. La préparation utilisée, généralement diluée entre 25 et 30 %, doit posséder de bonnes propriétés de mouillage et d'émulsion. Selon plusieurs études portant sur des tests d'efficacité, ce type d'équipement est recommandé pour des salissures faibles à modérées, ou qui n'ont pas eu le temps de se fixer sur la pièce (par exemple, des pièces laissées à l'air pendant une longue période avant le nettoyage seraient difficilement

nettoyées) [157,156]. Ainsi, selon les auteurs d'une étude de faisabilité, les fontaines de nettoyage sont typiquement adaptées aux opérations de maintenance préventive durant lesquelles les pièces sont démontées, nettoyées puis remontées immédiatement après [157]. Notons que certains appareils actuellement sur le marché possèdent des systèmes de purification qui séparent en partie les salissures de la solution nettoyante écoulée dans le drain avant son retour vers le réservoir de stockage, permettant l'allongement de la durée de vie de la solution.



Figure N° 5 : Fontaine de nettoyage

Système microbien ou enzymatique

Les systèmes de nettoyage enzymatique sont des fontaines de nettoyage modifiées pour permettre d'allonger considérablement la durée de vie de la solution de nettoyage. L'adjectif enzymatique provient du fait qu'une colonie de bactéries est maintenue en vie dans le système et libère des enzymes qui vont « digérer » les salissures hydrocarbonées en suspension ou dissoutes dans la solution de nettoyage, les produits de la digestion étant l'eau et le dioxyde de carbone. Ainsi, comme le souligne Mc Nally, *les microbes ne sont pas là pour nettoyer le substrat mais pour nettoyer la solution* [112]. La contrainte principale du bloc-évier enzymatique réside dans le fait que la préparation utilisée doit être aussi efficace que pour un système classique mais doit de surcroît être compatible avec le maintien en vie de la colonie de microbes. Cela implique l'emploi de préparations neutres et peu agressives comportant également un fort pouvoir émulsifiant pour faciliter l'accès des enzymes aux salissures. Wolf rapporte qu'un système enzymatique est typiquement constitué d'un filtre imprégné de la culture microbienne placé en aval du drain de l'évier [166]. Le maintien de la solution de nettoyage à 40 °C est critique pour ce type d'équipement afin d'assurer la viabilité de la colonie microbienne [15].

4.1.1.3 Le nettoyage par immersion



Figure N° 6 : Système à immersion

Système classique

Les systèmes d'immersion à petite échelle (cf. figure N° 6) sont constitués d'un réservoir contenant la solution de nettoyage et équipés d'un double fond permettant leur utilisation comme une fontaine, ou, en soulevant le double fond, de laisser tremper les pièces dans la solution [157]. Les pièces souillées sont immergées dans le réservoir un certain temps pour laisser agir le détergent puis la finition est effectuée à la main dans la partie fontaine du système. L'immersion peut également servir de pré-lavage pour des pièces qui ont été laissées trop longtemps à l'air et dont les salissures ont séché [113]. Les systèmes à immersion sont construits en acier ou en plastique et leur capacité, variable suivant les besoins, se situe entre 60 et 120 L dans le cas des opérations de maintenance [116]. La température d'opération varie pour ces systèmes entre 40 et 50 °C. La possibilité de laisser agir le détergent sur la pièce immergée permet, au détriment de la durée du nettoyage, d'obtenir des performances légèrement supérieures aux systèmes de fontaine simple, et de rester efficace pour des pièces plus souillées. Pirrota, ainsi que Mclaughlin et Zisman, rappellent que l'immersion des pièces doit être complète pour prévenir l'oxydation à l'air des parties mouillées restées émergées [113,133]. Certains appareils à immersion sont équipés de systèmes mécaniques d'oscillation ou encore de buses immergées, fournissant de l'énergie mécanique supplémentaire au système détergent [130,157].

Système à ultrasons

Les systèmes à ultrasons fonctionnent sur le principe de l'immersion des pièces à nettoyer dans une solution mais, à la différence de l'équipement à immersion classique, une importante quantité d'énergie mécanique est fournie par la création d'ondes ultrasoniques dans la solution de nettoyage. Ainsi un ou plusieurs transducteurs fixés sur les parois du réservoir émettent dans la

solution des ondes acoustiques de fréquence variant entre 20 kHz et 40 kHz¹¹, créant dans l'eau une succession de zones de dépression et de surpression. Les zones de dépression favorisent la création de microbulles de vapeur (la température d'ébullition de l'eau étant alors fortement réduite) qui explosent ensuite dans les zones de surpression, provoquant au niveau microscopique des conditions pouvant atteindre 20 000 °C et 10 000 psi (environ 600 bar). Ce phénomène, appelé cavitation, fournit une énergie mécanique considérable au système nettoyant [113,127,130]. Selon Fuchs, les ultrasons favorisent également certaines réactions chimiques qui entrent en jeu dans le processus de nettoyage [53]. Après le cycle de nettoyage, qui dure entre 5 et 30 min., un léger travail de finition reste en général à effectuer manuellement [157]. Les températures optimales pour obtenir une forte cavitation se situent entre 50 et 80 °C. Le choix de la fréquence d'opération dépend de la nature des pièces à nettoyer et du degré de souillure. Ainsi de faibles fréquences provoquent la formation de bulles de taille plus importante qui fournissent plus d'énergie mais sont moins

susceptibles d'atteindre des points de géométrie complexe et peuvent provoquer des dommages aux pièces pour certains métaux. Selon Koepfer la fréquence la plus utilisée dans le travail des métaux est 40 kHz. L'énergie apportée par les transducteurs est fonction de la puissance fournie au système. Certains appareils possèdent à ce sujet la capacité de faire varier en puissance et en fréquence l'énergie fournie à la solution [93]. Les systèmes ultrasoniques sont capables de nettoyer de façon efficace des pièces très souillées, de géométrie complexe (p.ex. carburateurs ou transmissions), et pratiquement sans demande de main d'œuvre, mais peuvent demander plus de temps d'opération que les systèmes à fontaine lorsque l'on veut nettoyer rapidement des pièces peu souillées. La figure N° 7 présente un système de nettoyage à ultrasons.



Figure N° 7 : Système à ultrasons

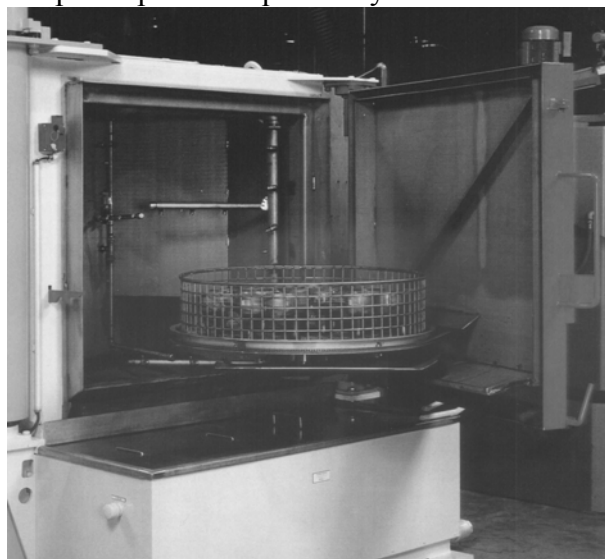


Figure N° 8 : Système à aspersion

4.1.1.4 Le cabinet à aspersion (« spray cabinet »)

Les cabinets à aspersion, dont la figure N° 8 fournit un exemple, fonctionnent sur le principe de la machine à laver la vaisselle : les pièces sont chargées dans un panier à l'intérieur d'un réservoir en acier et subissent un cycle de lavage de durée variable (en général entre 5 et 45 min.). L'énergie mécanique est fournie soit par aspersion de la solution sur les pièces par des buses à l'intérieur de la machine, soit par injection d'air lorsque la machine est remplie par

¹¹ Une onde acoustique est dite ultrasonique si sa fréquence est supérieure à 18 kHz

la solution. L'absence de contact manuel permet d'utiliser des températures supérieures aux systèmes décrits précédemment (en général entre 50 et 90 °C), et les pressions d'aspersion se situent aux alentours de 30 PSI (2 bar) bien que certains systèmes à haute pression fonctionnent entre 80 et 100 PSI (entre 5 et 7 bar) [81,130]. Les préparations détergentes utilisées, typiquement diluées entre 10 et 15 %, doivent contenir des inhibiteurs de mousse pour prévenir son accumulation et d'éventuels débordements dans le système [15]. Les systèmes à aspersion permettent de nettoyer de façon efficace un grand nombre de pièces dont le degré de souillure peut être élevé, sans utilisation de main d'œuvre. Cependant certaines pièces à géométrie complexe ou qui sont souillées par des salissures « cuites » peuvent n'être que partiellement nettoyées par ce type d'équipement [53,130]. Le nettoyage par aspersion s'effectuant par cycle comme le système ultrasonique, il possède les mêmes limitations en ce qui concerne les pièces très peu souillées, que l'on peut en revanche nettoyer rapidement avec un système à fontaine [157].

4.1.2 Les équipements à flux élevés de pièces : les systèmes intégrés au procédé de fabrication

La variété des pièces à nettoyer dans les procédés industriels, notamment en ce qui concerne leur taille, leur nombre, la vitesse de nettoyage requise, le degré de propreté à atteindre, ou encore la nature du substrat, exige des systèmes de nettoyage dont l'ingénierie soit adaptée à chaque cas particulier. Un caractère retrouvé dans la plupart des cas cependant est l'automatisation. En effet, les critères de qualité requis aujourd'hui dans l'industrie nécessitent une maîtrise et une uniformité des procédés auxquelles le nettoyage n'échappe pas et l'automatisation représente le moyen le plus sûr de s'assurer de répondre à ces exigences. Les systèmes de nettoyage industriel de pièces sont donc le plus souvent automatisés à des degrés divers, du transfert manuel des pièces entre chaque étape du procédé jusqu'au système continu où les pièces sortant de l'étape précédente sont nettoyées, rincées et séchées selon les besoins, et continuent leur cycle dans l'opération suivante sans intervention humaine [130]. Nous nous bornerons ici à décrire de façon très générale les deux grandes catégories de systèmes existants, basés sur l'immersion ou sur l'aspersion des pièces.

4.1.2.1 Les systèmes basés sur l'immersion

Les systèmes basés sur l'immersion sont en général constitués d'une série de cuves dans lesquelles les pièces séjournent successivement. La figure N° 9 illustre un système automatisé fonctionnant par immersion des pièces. Suivant les cas, on retrouve une cuve de prélavage, une ou plusieurs cuves de nettoyage, et une ou plusieurs cuves de rinçage. Le transfert entre les cuves peut s'effectuer en continu par un système de monorail par exemple ou encore



Figure N° 9 : Système de nettoyage intégré (basé sur l'immersion)

par lot, de façon manuelle avec ou sans l'assistance d'un système élévateur. Il est bien sûr possible d'équiper une ou plusieurs des cuves avec un système à ultrasons. Les cuves peuvent également être équipées de systèmes d'agitation mécanique, par injection d'air, par agitation de la solution, ou encore par agitation des pièces. Peterson souligne l'efficacité de ce type d'équipement pour le nettoyage des pièces à géométrie complexe [130].

4.1.2.2 Les systèmes basés sur l'aspersion

Les systèmes basés sur l'aspersion sont particulièrement adaptés à des procédés mettant en jeu de grandes quantités de pièces dont la géométrie est régulière. Le nettoyant aqueux est pulvérisé sur les pièces à partir de plusieurs buses situées dans une machine ou le long d'un parcours dans un système fonctionnant en continu. Suivant leur taille, les pièces peuvent être transférées entre les compartiments du système par un convoyeur (qui peut être hélicoïdal pour de très petites pièces) ou par un système de monorail pour des grandes pièces. La figure N° 10 présente l'entrée d'un système fonctionnant avec un monorail. Il existe également des équipements basés sur l'aspersion fonctionnant par lot, ce sont en général des versions perfectionnées ou adaptées à des pièces de grande taille des systèmes décrits au paragraphe précédent. À titre d'illustration, Fuchs rapporte l'utilisation d'un appareil de nettoyage dont le cycle dure de 1 à 30 min. et dont les conditions d'opération sont 180 PSI (13 bar) et entre 60 et 115 °C [53].

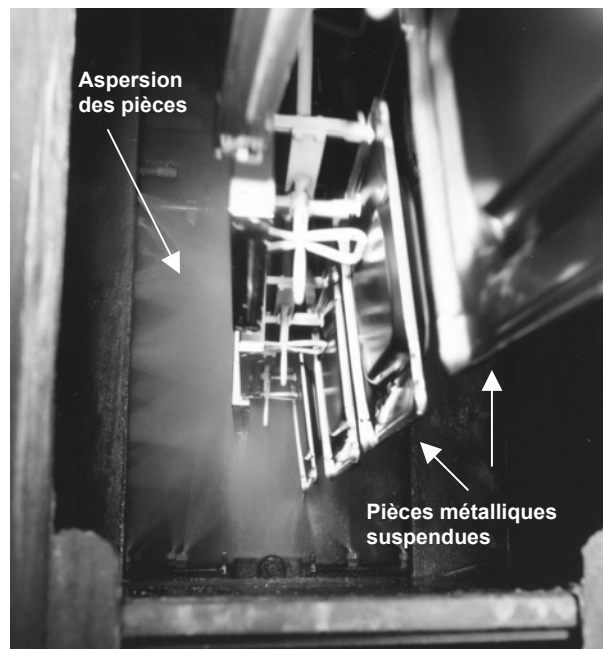


Figure N° 10 : Pièces entrant dans un système automatisé à aspersion

4.2 Opérations de rinçage et de séchage

Après le nettoyage proprement dit, c'est-à-dire le contact entre la solution détergente et le substrat, des étapes de rinçage et de séchage du substrat peuvent être nécessaires. Ainsi, selon les spécifications du procédé, il peut être suffisant de sécher les pièces non rincées au moyen d'un chiffon (exemple de la maintenance mécanique), ou, à l'inverse il peut se révéler nécessaire d'effectuer plusieurs étapes de rinçage successives suivies par un séchage minutieux (exemple de pièces destinées à des opérations de revêtement) [113,130].

4.2.1 Le processus de rinçage

La solution de rinçage est le plus souvent appliquée selon le même procédé que la solution de nettoyage (immersion ou aspersion) puisque les deux étapes sont en général intégrées dans le même système [158]. McLaughlin et Zisman rapportent que le volume de rinçage doit au minimum équivaloir au triple du volume de nettoyage pour être efficace. Ceci correspond par

exemple à l'emploi de trois cuves de rinçage pour une cuve de nettoyage dans un procédé par immersion, ou à une durée d'exposition trois fois plus longue à la solution de rinçage dans le cas d'un procédé par aspersion [113].

Les composés présents dans la préparation détergente ont une influence sur la nature du rinçage effectué. Ainsi, la présence d'hydroxydes ou de silicates peut nécessiter le chauffage des solutions de rinçage pour éliminer tout résidu de ces composés sur le substrat et la présence des silicates en particulier requiert une première étape de rinçage alcalin pour éviter la formation de dépôts blanchâtres d'acide silicique. La qualité de l'eau de rinçage est également importante. En effet, une eau dure favorise la corrosion et la formation de dépôts calcaires. De plus, les minéraux présents dans l'eau peuvent se retrouver sur la surface du substrat après une éventuelle opération de séchage. En conséquence, suivant les spécifications finales du nettoyage, il est dans certains cas nécessaire d'utiliser pour le rinçage de l'eau déionisée ou distillée.

Thomas et coll. rapportent que des additifs sont ajoutés à certaines solutions de rinçage, principalement des tensioactifs dont la fonction est de faciliter le rinçage en améliorant la mouillabilité du substrat, et des agents anticorrosion comme certains silicates par exemple. Les avantages apportés par la présence de ces additifs doivent compenser le fait qu'ils se retrouveront à la surface du substrat lors des étapes subséquentes du processus industriel [158].

À titre d'illustration, Peterson décrit un système très répandu de rinçage dont le principe est l'immersion dans une succession de cuves et qui permet d'optimiser la quantité d'eau utilisée. L'eau pure est fournie uniquement à la dernière cuve et ruisselle par un système de cascade dans les cuves précédentes. Ainsi, chaque cuve reçoit une eau dont la pureté correspond à la solution de la cuve suivante [130]. Thomas et coll. indiquent que ce type de système permet d'économiser jusqu'à 95 % de l'eau qui serait nécessaire en fournissant de l'eau pure à chaque cuve tout en préservant la qualité du rinçage [158].

4.2.2 Le processus de séchage [113,130]

Encore une fois, c'est la suite du procédé industriel qui définit le besoin et le degré de séchage à atteindre lors d'une opération de nettoyage. Thomas et coll. soulignent que l'étape de séchage ne peut être évitée dans la plupart des procédés industriels, notamment à cause de la susceptibilité des métaux à la corrosion en présence d'humidité et de l'apparition de taches dues aux impuretés laissées par l'eau à la surfaces lors d'une évaporation progressive. Plusieurs procédés de nature physique ou chimique sont employés pour le séchage des pièces. Ils permettent d'éliminer l'humidité à des degrés divers; les principaux procédés sont décrit ci-dessous.

Air comprimé

L'envoi d'air comprimé au moyen d'un pistolet est un moyen de séchage rapide et grossier dont les performances sont équivalentes au séchage manuel au moyen d'un chiffon. Cette technique est cependant très peu coûteuse en énergie et permet de sécher des pièces de géométrie complexe.

Lame d'air (« air knife »)

Ce procédé est basé sur la propulsion d'air à haute vitesse à travers une longue chambre étroite, qui forme alors un jet intense et déplace l'eau des pièces qui passent à travers. Ce système, qui

demande un gros volume d'air, est particulièrement adapté aux procédés de nettoyage fonctionnant en continu et mettant en jeu des pièces de géométrie simple.

Vibrations

Il est possible d'améliorer le drainage de l'eau présente sur des pièces par vibration à des fréquences variant entre 10 et 100 Hz.

Évaporation

C'est le principe le plus employé pour éliminer l'humidité des pièces métalliques. Le substrat est simplement chauffé un certain temps dans un four à convection jusqu'à évaporation totale de l'eau. Les limites principales de ce système sont la longueur du séchage et la contamination potentielle laissée à la surface par l'eau évaporée. Pour des pièces sensibles à la température ou encore pour diminuer le temps de séchage il est possible de procéder à l'évaporation sous pression réduite, avec cependant une augmentation substantielle de l'énergie requise.

Centrifugation

La centrifugation est principalement utilisée pour sécher de grandes quantités de pièces de petite taille. Ce procédé est cependant contre-indiqué dans le cas de pièces délicates ou de forme complexe. Les pièces sont introduites dans un casier-tambour qui tourne à haute vitesse durant un cycle de séchage (typiquement entre 1 et 10 min).

Absorption

L'agitation des pièces en présence d'une poudre hygroscopique constitue une méthode efficace et peut coûteuse de séchage. L'utilisation de ce procédé, qui ne convient pas aux pièces délicates, est cependant limitée aux cas dans lesquels la contamination par la poudre absorbante ne gêne pas les étapes subséquentes de la production.

Déplacement

Le déplacement par un solvant hydrosoluble est également utilisable et d'ailleurs, selon Thomas et coll., constitue le moyen le plus efficace et le plus complet d'éliminer toute trace d'eau sur une pièce. Il peut cependant être contre-indiqué dans le cas de pièces dont le revêtement est sensible à l'action des solvants.

4.3 Les techniques d'évaluation de la propreté

4.3.1 Définition

Peterson souligne qu'il n'existe pas de définition absolue de la propreté. C'est un concept relatif aux besoins reliés à l'utilisation subséquente de ce qui est nettoyé. Ainsi on peut dire qu'un substrat est propre lorsque son niveau de contamination est suffisamment bas pour ne pas interférer avec l'étape suivante du procédé dans lequel il est mis en jeu. Cette exigence peut être d'ordre technique (compatibilité de l'état du substrat avec l'application de peinture par exemple) ou purement esthétique [130].

4.3.2 Les méthodes de mesure

Considérant la définition précédente, il apparaît clair que de multiples méthodes d'évaluation existent pour mesurer les différents degrés de propreté potentiellement requis par un procédé donné. On peut distinguer les méthodes qualitatives, principalement basées sur des techniques visuelles, et les méthodes quantitatives, généralement utilisées en laboratoire, et qui peuvent faire appel aux techniques analytiques les plus modernes. Thomas et coll. précisent que la propreté peut également être évaluée par des tests de fonctionnalité, qui représentent souvent le moyen le plus simple de s'assurer que le niveau de propreté atteint est suffisant pour le procédé en jeu. Ainsi au lieu de mesurer la propreté d'une pièce destinée à être peinte ou soudée, il est possible de se limiter à vérifier que la peinture adhère correctement à la surface ou que la soudure est suffisamment résistante [158].

4.3.2.1 Méthodes qualitatives

Examen visuel

L'examen visuel du substrat par un opérateur pour détecter d'éventuels résidus solides ou liquides est en général suffisant, selon Peterson. C'est le cas dans le travail des métaux ou l'outillage / ajustage, dont les exigences en matière de contamination sont limitées à une manipulation sûre des pièces [130].

Test du « gant blanc » (« white glove test » ou « Wipe test »)

Ce test est effectué en essuyant entre 5 et 10 fois de suite la surface à évaluer au moyen d'un tissu ou d'un papier filtre blanc, puis en détectant de façon visuelle la présence éventuelle de résidus huileux ou de particules [130]. La société américaine ASTM (« American society for testing and materials »), dans un guide de sélection concernant le choix et l'évaluation des performances d'agents nettoyeurs, recommande l'utilisation de ce test lorsque le degré de propreté visé pour un substrat correspond à des considérations esthétiques [17].

Test de rupture du film d'eau (ou « water break test »)

C'est le test le plus utilisé traditionnellement pour évaluer la propreté de surfaces métalliques. Il se base sur le caractère hydrophile d'une surface métallique sans contamination, qui implique que lorsque cette dernière est en contact avec l'eau, un film liquide sans discontinuité doit s'y former. Ainsi l'observation de la formation et de la rupture éventuelle du film de liquide à la surface d'une pièce lorsqu'on y verse une petite quantité d'eau permet de détecter la présence de contamination. La présence résiduelle d'agents tensioactifs à la surface du substrat lors de ce test constitue un facteur confondant pour l'évaluation puisque ces agents comme on l'a vu précédemment améliorent artificiellement la mouillabilité des surfaces par l'eau. Dans le guide cité au paragraphe précédent, l'ASTM considère la sensibilité du test de rupture du film d'eau suffisante pour évaluer la propreté de substrats destinés à subir des opérations subséquentes de peinture, soudage, ou vaporisation métallique [17].

Test de fluorescence

L'utilisation de ce test, basé sur la fluorescence naturelle de certaines huiles minérales ou animales, est limitée à des contextes dans lesquels les salissures potentiellement rencontrées sont effectivement fluorescentes, ou encore dans lesquels il est possible de marquer les salissures avec une substance fluorescente (dans un laboratoire d'essai par exemple).

Test de Nielsen

Le test de Nielsen permet d'évaluer le degré de propreté d'une pièce métallique par observation de l'uniformité de la couche de cuivre formée sur la surface par réaction de cuivrage chimique en présence d'une solution de sulfate acide. Considérant son caractère destructif, ce test est principalement utilisé en laboratoire pour l'évaluation de produits nettoyants sur des pièces fictives.

4.3.2.2 Méthodes quantitatives

De nombreuses méthodes d'évaluation quantitative sont disponibles. Elles ne sont pas toutes plus sensibles que celles décrites précédemment mais permettent d'attribuer une valeur numérique au degré de propreté, que l'on peut ensuite comparer à des étalons ou à des spécifications précises.

Les tests dits de répartition de spray (« spray pattern ») et d'atomisation (« atomizer test ») constituent des variantes quantitatives du test de rupture du film d'eau basées sur l'observation de la surface nettoyée après aspersion d'eau nébulisée et le comptage des points de rupture du film d'eau à la surface.

La mesure à l'aide d'un goniomètre de l'angle de contact formé par une goutte d'eau sur la surface du substrat permet selon le même principe que les deux méthodes précédentes d'évaluer la mouillabilité et donc le degré de propreté d'une surface métallique. La nécessité de faire l'hypothèse que la surface est uniformément contaminée pour y appliquer la mesure de l'angle de contact effectuée en un point précis constitue le principal point faible de cette méthode [130].

La gravimétrie est également utilisée pour évaluer la propreté par mesure de perte de masse des pièces nettoyées. Peterson souligne que cette méthode, par ailleurs moins sensible que le test de rupture du film d'eau, ne fournit aucune information sur la distribution de la contamination sur la pièce [130]. Elle permet en revanche d'évaluer l'agressivité d'un agent nettoyant ou du processus de nettoyage envers le substrat considéré [158].

L'imagerie de fluorescence, utilisée pour mesurer la propreté dans certains laboratoires d'essai, constitue l'équivalent quantitatif de la méthode de fluorescence citée précédemment.

Il est également possible d'évaluer quantitativement la présence ou l'absence de contamination par combustion des hydrocarbures résiduels et mesure du dioxyde de carbone émis.

Dans le cas de spécifications particulièrement strictes (cas de l'aéronautique par exemple) l'emploi de méthodes de haute technologie permet d'identifier et de quantifier de façon très

précise les contaminants résiduels après l'opération de nettoyage. On peut distinguer d'une part les méthodes d'analyse de surface comme la spectrométrie photoélectronique (ESCA « Electron spectroscopy for chemical analysis »), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT/IR « Fourier transformed infra red spectrometry ») par angle d'incidence, la microscopie électronique à balayage, ou encore la méthode OSEE (« Optically stimulated electron emission »). Cette dernière, basée sur l'émission d'électrons provoquée par irradiation ultraviolette, peut être utilisée en mode continu à l'intérieur d'un processus de production, ce qui permet un contrôle de qualité en ligne des pièces nettoyées [158]. D'autre part, la chromatographie en phase gazeuse et la spectroscopie infrarouge peuvent également être employées pour identifier et quantifier les résidus de salissures extraits de la surface du substrat après opération de solubilisation par un solvant. Thomas et coll. soulignent que des mesures de turbidité, de conductivité et de comptage des particules peuvent aussi être effectuées sur les liquides d'extraction [158].

4.3.2.3 Tests de fonctionnalité

À titre d'illustration de ce type de test, la norme de l'ASTM, citée précédemment recommande l'utilisation d'un test de durabilité de la liaison entre les surfaces collées pour évaluer le degré de propreté des surfaces destinées à subir des procédés d'assemblage par collage [17].

5.0 TOXICOLOGIE DES NETTOYANTS AQUEUX

Il serait virtuellement impossible de présenter une revue exhaustive de la toxicologie de tous les composants possibles des préparations détergentes qui peuvent se retrouver sur le marché, non seulement du fait de leur nombre, mais aussi à cause de la difficulté à les identifier dans des produits dont la composition est souvent confidentielle [164]. En conséquence, nous nous limiterons à décrire les impacts sur la santé des tensioactifs et, de façon plus succincte, les aspects saillants de la toxicité des adjuvants et additifs considérés comme représentatifs des préparations retrouvées sur le marché actuellement, à savoir :

- Agents de pH
 - Hydroxydes
 - Carbonates
 - Silicates
 - Phosphates
 - Borates
- Séquestrants
 - EDTA
 - NTA
 - Gluconate de sodium
- Agents anticorrosion
 - Éthanolamines
 - Nitrites
- Solvants
 - Éthers de glycol
 - d-limonène
- Dispersant / Hydrotrope
 - Xylène sulfonate de sodium

5.1 La toxicologie des tensioactifs

Les tensioactifs sont devenus des composés omniprésents dans l'industrie comme dans la vie domestique : on les retrouve autant dans les préparations nettoyantes, qu'elles soient destinées à un usage industriel, à notre machine à laver ou encore à notre salle de bain, que dans les médicaments, l'alimentation, et en synthèse chimique [106]. Leur présence abondante dans les produits domestiques et médicaux en particulier a exigé l'étude approfondie de leur impact potentiel sur la santé humaine de la part des grands fabricants, rendant la littérature scientifique abondante à ce sujet [83]. Deux points particuliers sont à souligner dans le cadre de cette section. D'une part il est important de garder à l'esprit que les tensioactifs ne sont pas des produits chimiquement purs, mais plutôt des mélanges de substances homologues dont la composition varie en fonction des procédés de synthèse. En conséquence, les conclusions tirées d'études de toxicité incluent nécessairement des hypothèses concernant la similarité des effets des différents homologues d'une série (variation de la longueur de la chaîne hydrophobe par exemple) [135]. D'autre part, l'objectif de cette étude n'étant pas la revue exhaustive de la toxicologie de la multitude de composés disponibles aujourd'hui sur le marché, nous nous limiterons à l'étude de l'activité biologique des grandes familles de tensioactifs, particulièrement celles susceptibles de se retrouver dans les préparations de nettoyeurs industriels pour les pièces métalliques.

5.1.1 Interactions biologiques des molécules de tensioactifs

Les propriétés biologiques des tensioactifs sont reliées à leurs interactions avec les structures biologiques fondamentales : les protéines, les enzymes, et les membranes, structures avec lesquelles leur nature amphiphile leur permet de former des complexes d'adsorption et qu'ils peuvent aller jusqu'à solubiliser [83]. Ces propriétés permettent notamment d'expliquer les caractéristiques toxicologiques des tensioactifs, décrites plus loin.

5.1.1.1 Interactions avec les protéines

Bartnik rapporte que les tensioactifs anioniques forment facilement avec les protéines peu hydrosolubles des complexes protéine / tensioactif mettant en jeu des interactions de type polaire et apolaire. Ce phénomène, qui est optimal pour une longueur de chaîne hydrophobe en C₁₂-C₁₄ dans une série homologue (les alkylsulfates par exemple), entraîne une solubilisation de la protéine et, si le ratio de concentration tensioactif libre / protéine est suffisant, provoque sa dénaturation. Plusieurs études ont démontré une forte corrélation entre l'action de solubilisation des protéines par les anioniques et leur potentiel d'irritation cutanée. L'auteur souligne que cet effet est indépendant de la formation des micelles et que les liaisons formées entre protéines et tensioactifs anioniques sont principalement de type coopérative¹² [20].

Cserhati rapporte que les tensioactifs non ioniques exercent également, par un mécanisme moins bien élucidé que dans les cas des tensioactifs anioniques, une action sur les protéines qui peut aller jusqu'à la solubilisation. L'auteur cite plusieurs études ayant montré une modification de la capacité d'adsorption des protéines et des peptides par des tensioactifs non ioniques, dont la

¹² En biochimie, une liaison est dite coopérative lorsque l'affinité du substrat pour le ligand augmente avec la quantité de ligand déjà lié au substrat, par opposition à une liaison non coopérative, pour laquelle l'affinité pour le ligand est indépendante du nombre de liaisons déjà présentes [162].

présence, de surcroît, exerçait dans plusieurs cas un effet de protection contre la dénaturation lors de congélations et décongélations successives. Les liaisons tensioactif / protéines s'effectueraient selon l'auteur par interaction de la partie hydrophobe des tensioactifs non ioniques avec les acides aminés non polaires de la protéine, et de leur partie hydrophile avec la liaison peptidique et les résidus aminés polaires [34]. Bartnick souligne que, par opposition aux tensioactifs anioniques, les non ioniques semblent se lier sur des sites particuliers des protéines, de façon non coopérative, sans provoquer, à faible dose, de changement de conformation. Les tensioactifs non ioniques possédant également une concentration micellaire critique plus faible que celle des anioniques, le nombre de molécules libres susceptibles d'interagir avec les protéines est plus faible considérant une même dose globale [20].

Bartnick rapporte enfin que les tensioactifs cationiques et amphotères possèdent également une activité de dénaturation des protéines. Les tensioactifs amphotères, contrairement aux cationiques, exercent cette activité à des concentrations plus élevées que les composés anioniques [20].

5.1.1.2 Effets sur les enzymes

L'effet des tensioactifs sur les enzymes découle de leurs interactions avec les protéines. Ainsi, dans le cas des tensioactifs anioniques, la liaison massive des molécules de façon coopérative provoque en général la dénaturation de la protéine et donc l'inactivation de son activité enzymatique, effet d'autant plus marqué que le milieu est acide. Bartnick cite à ce sujet des études ayant démontré une relation générale entre l'inhibition enzymatique par les tensioactifs anioniques et leur toxicité cutanée. En revanche une dose plus faible ou une molécule moins active ne provoqueront qu'un changement de conformation de la protéine, entraînant pour l'enzyme une modification de l'activité dans un sens ou dans l'autre [20].

Les tensioactifs non ioniques possédant un potentiel de dénaturation plus faible, leur effet sur l'activité enzymatique est moins prévisible. Ainsi, Cserhati rapporte que plusieurs études ont montré des effets d'inhibition ou d'activation dépendant des molécules et des concentrations, sans fournir d'élément mécaniste quant à ces influences [34].

5.1.1.3 Effets sur les membranes

Les membranes biologiques étant majoritairement composées de lipides et de protéines, les propriétés cytolytiques des tensioactifs vont s'exercer à travers leurs interactions avec ces substances. Ainsi à faible concentration il y aura changement de conformation des protéines de structure de la membrane avec augmentation proportionnelle à la dose de la perméabilité et lyse progressive de la cellule. À forte concentration la couche de phospholipides de la membrane va être virtuellement enlevée par les tensioactifs, avec perte consécutive de l'activité biologique. Ces effets, qui sont à l'origine des propriétés hémolytiques et bactéricides de certains tensioactifs, dépendent de la nature des molécules tensioactives et également des caractéristiques des parties hydrophiles et hydrophobes à l'intérieur d'une série homologue. Une tendance générale se dégage cependant au vu des nombreuses études disponibles. La cytotoxicité des tensioactifs diminue de façon générale dans l'ordre suivant : tensioactifs cationiques (ils sont d'ailleurs utilisés comme bactéricides dans certaines préparations), anioniques, non ioniques et amphotères [20,34].

5.1.1.4 Autres effets

Cserhati rapporte que de nombreux effets de synergie de tensioactifs non ioniques avec des agents thérapeutiques sont décrits dans la littérature [34]. Newman et coll. rapportent également que les copolymères polyoxyalkylène sont capables de moduler la réponse immunitaire, soit indépendamment de la présence d'un antigène, soit en potentialisant la réponse initiée par un antigène spécifique, rendant particulièrement intéressante leur utilisation comme agents adjuvants dans les vaccins [118].

5.1.2 Éléments de toxicocinétique

5.1.2.1 Absorption

Les tensioactifs anioniques et cationiques sont faiblement absorbés par voie cutanée [83]. Black et Howes rapportent que des études *in vitro* et *in vivo* chez les mammifères ont montré pour les tensioactifs anioniques une faible absorption, qui peut être augmentée suite à une exposition chronique, un pH alcalin, ou encore une concentration élevée. Les auteurs soulignent que la barrière cutanée humaine étant plus efficace que celle des animaux testés, le potentiel d'absorption des tensioactifs anioniques par cette voie est très faible [24]. L'absorption cutanée des tensioactifs non ioniques est en général légèrement supérieure à celle des anioniques et augmente avec la taille relative de la partie hydrophobe de la molécule. Ainsi Talmage rapporte une étude chez l'humain avec application cutanée et occlusion d'un tensioactif non ionique de type alcool éthoxylé pour laquelle entre 10 et 15 % de la dose était absorbée après 144 heures [154].

L'absorption gastro-intestinale des tensioactifs anioniques et non ioniques est généralement rapide et peut être importante. Ainsi Black et Howes citent plusieurs études ayant démontré chez l'animal l'absorption rapide dans le tractus gastro-intestinal des principales familles de tensioactifs anioniques comme les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfates, les alkylsulfonates ou encore les alkylsulfates éthoxylés [24]. De la même façon, Talmage rapporte pour les alcools éthoxylés et les alkylphénols éthoxylés une absorption rapide dans le tractus gastro-intestinal, d'autant plus complète que le caractère hydrophobe de la molécule est important [154]. Rodriguez et Singer citent une étude chez le rat par intubation orale qui a montré pour deux composés de type copolymère polyoxyalkylène une absorption intestinale de 5 et 30 % respectivement, la valeur 30 % correspondant au copolymère le plus lipophile [145]. Les tensioactifs cationiques, en revanche sont peu absorbés par voie gastrique [83].

Bien que quelques études décrivent l'exposition d'animaux par voie aérienne à des tensioactifs ou à des préparations qui en contiennent, aucune donnée sur le potentiel d'absorption systémique par cette voie n'est disponible [24,80,154].

5.1.2.2 Distribution et biotransformation

Les études chez l'animal après absorption intestinale montrent que les tensioactifs anioniques se retrouvent dans l'organisme principalement au niveau des organes d'élimination : le foie et les reins. Ils sont rapidement biotransformés par dégradation de leur chaîne alkyle via des réactions

d'oxydation successives de type ω et β ¹³. Le degré de dégradation dépend de la nature du composé et du caractère ramifié ou non de la chaîne hydrophobe (les réactions d'oxydation sont limitées par les chaînes ramifiées). Dans le cas des composés tensioactifs basés sur le soufre, Black et Howes rapportent que les produits du métabolisme des alkylbenzènesulfonates sont des acides sulfophénylcarboxyliques à chaîne plus ou moins longue (la chaîne est d'autant plus courte que le caractère branché de la partie hydrophobe de la molécule diminue). Les études disponibles sur la toxicocinétique des alkylbenzènesulfates linéaires montrent à ce sujet que les métabolites majeurs de ces composés sont des homologues des acides sulfophénylbutanoïque (HOOC-(CH₃)₃- Φ -SO₃⁻) et sulfophénylpentanoïque (HOOC-(CH₃)₄- Φ -SO₃⁻) [80]. De la même façon les métabolites finals des alkylsulfonates et des oléfinesulfonates sont principalement des acides sulfocarboxyliques et sulfocarboxyliques polyinsaturés respectivement. Black et Howes rapportent enfin que les alkylsulfates sont métabolisés de façon majoritaire en ester de sulfate de l'acide butyrique mais qu'une fraction se retrouve sous forme de sulfate inorganique et de butyrolactone [24].

Talmage, dans une monographie sur les tensioactifs non ioniques de type alcools éthoxylés et alkylphénols éthoxylés, rapporte que les voies métaboliques des composés non ioniques ont été peu étudiées. L'auteur précise cependant que la biotransformation de ces substances est rapide et que la chaîne hydrophile éthoxylée et la chaîne alkyle hydrophobe sont toutes deux sujettes aux réactions de dégradation (alors que seule la chaîne alkyle est dégradée dans le cas des tensioactifs anioniques) [154]. Deux études métaboliques chez le rat par administration orale et intraveineuse de copolymères polyoxyalkylène, citées par Rodriguez et Singer, ont montré une élimination de la fraction absorbée exclusivement sous forme de la substance mère et donc l'absence de catabolisme pour ces composés [145]. Kocher et Wiegand rapportent qu'après administration orale chez la souris d'un composé de type alkylpolyglucoside, l'absorption a été suivie rapidement d'un clivage hydrolytique entre la partie alkyle hydrophobe et la partie hydrophile (constituée d'une succession de groupements glucose) dans l'estomac et l'intestin. Les unités glucoses ont alors subi un clivage glycolytique pour ensuite suivre la voie métabolique des sucres. La chaîne alkyle résiduelle a suivi la voie métabolique des acides gras [92].

5.1.2.3 Excrétion

Black et Howes rapportent que les tensioactifs anioniques sont excrétés principalement dans l'urine mais que la fraction éliminée par voie biliaire dans les fèces peut être importante dans le cas de molécules plus résistantes à la biotransformation (cas des composés à chaîne hydrophobe branchée par exemple, dont les métabolites finals peuvent garder des chaînes alkyle importantes). Les auteurs citent des études chez le rat pour lesquelles les demi-vies d'élimination étaient de 10 et 15 heures pour des composés de type alkylbenzènesulfonate linéaire et oléfinesulfonate respectivement [24]. La proportion de composé éliminée sous forme de la substance mère ou de ses métabolites dépend de la nature des molécules étudiées.

Selon Jakobi et coll., les tensioactifs non ioniques sont rapidement excrétés dans l'urine ou dans la bile, dans des proportions dépendant de la molécule considérée [83]. Talmage rapporte que

¹³ L'oxydation de type ω forme une terminaison carboxylique à l'extrémité de la chaîne alkyle; l'oxydation de type β constitue une série de réactions métaboliques qui résulte en un clivage de la chaîne alkyle par retraits successifs de groupements acétyle [159].

les alcools éthoxylés et les alkylphénols éthoxylés sont susceptibles de subir une recirculation entérohépatique et peuvent être excrétés en partie sous forme de CO₂, cette fraction correspondant probablement à la dégradation de la chaîne polyoxyéthylénique. L'auteur cite également une étude chez le rat par voie orale pour laquelle 90 % de la dose d'un tensioactif de type alkylphénol éthoxylé était excrétée dans les fèces après 24 heures [154]. Dans l'une des études métaboliques évoquées par Rodriguez et Singer concernant les copolymères polyoxyalkylène, la demi-vie dans le plasma après injection intraveineuse était de 6 min. et la totalité de la dose administrée était éliminée après trois jours, dans une proportion de 94 % dans l'urine et 6 % dans les fèces [145].

5.1.3 Effets des tensioactifs sur la peau

Mathias rapporte que l'utilisation des détergents représente la troisième cause de dermatite en Californie, après les solvants organiques et le sumac vénéneux (herbe à puce) [109]. De plus, selon les conclusions du Programme international sur la sécurité chimique, le contact cutané constitue la voie d'exposition principale aux tensioactifs présents dans les préparations nettoyantes [80]. Si l'on considère enfin que, selon plusieurs auteurs, les tensioactifs sont les principaux responsables des effets cutanés des détergents (en dehors bien sûr des détergents dont le pH est intrinsèquement irritant), il apparaît nécessaire de décrire plus en détail les effets potentiels de ces agents sur la peau [19,44,109].

5.1.3.1 Potentiel d'irritation cutanée

Mathias définit trois circonstances d'utilisation des détergents qui peuvent conduire à une dermatite : l'utilisation excessive de préparations destinées au contact avec la peau (savons par exemple), l'utilisation pour la peau de produits non formulés à cet usage, ou encore contact de la peau avec des préparations destinées à un usage industriel, contenant en général des tensioactifs plus agressifs ou en plus forte concentration. L'auteur précise également que les individus atopiques (qui possèdent un historique personnel ou familial de dermatites allergiques, asthme, allergies, ou encore conjonctivites) présentent une susceptibilité clinique accrue aux effets irritants des détergents [109].

La dermatite, qui peut se déclarer quelques heures après une exposition aiguë ou après l'exposition répétée jour après jour à une substance irritante, se manifeste en général par l'apparition d'érythème, l'induration locale de la peau, une desquamation accrue ou encore un phénomène de vésication (formation d'ampoules sur la peau). Des symptômes dits subjectifs de sensations de brûlure, de picotements et de démangeaisons se déclarent également, parfois même sans effet clinique visible sur la peau. Les manifestations biochimiques locales mesurées par biopsie après irritation cutanée comprennent une infiltration de polynucléaires éosinophiles et de leucocytes. Plusieurs auteurs soulignent que l'occurrence et la gravité d'une dermatite dépendent non seulement de la nature de la molécule irritante et de sa concentration mais aussi du degré d'occlusion des contacts, de leur fréquence, de l'état d'irritation du tégument au moment du contact, du caractère répétitif de l'exposition, ainsi que de conditions extrinsèques comme le pH, la température, ou encore le degré d'humidité [95,144].

Mécanisme d'action des tensioactifs [19,44,110,163]

Le mécanisme d'action des tensioactifs sur l'épiderme est directement relié aux propriétés d'interaction biologique de ces composés. Ainsi ils peuvent exercer à la surface de la peau des effets délétères sur la structure des lipides, que se soient les phospholipides présents dans la membrane plasmique des cellules ou les glycolipides dont la fonction est l'imperméabilisation de la couche cornée de l'épiderme¹⁴. Ils peuvent aussi attaquer la kératine, protéine de structure présente en grande quantité dans les kératinocytes, et qui donne notamment ses propriétés élastiques à la peau [108]. De façon simplifiée, il semble qu'en fonction de la concentration de l'agent tensioactif à la surface de la peau, il y ait solubilisation des couches protectrices de lipides puis liaison avec la kératine et dénaturation de cette dernière. À faible concentration, le degré d'interaction avec la membrane lipidique ne provoque qu'une augmentation de la perméabilité de la membrane cellulaire, alors qu'à forte concentration, la solubilisation des lipides entraîne la lyse des cellules. Mathias rapporte que la perméabilité des membranes aux tensioactifs est fortement corrélée au potentiel d'irritation du composé considéré, un maximum étant atteint pour ces deux phénomènes avec une chaîne alkyle en C₁₀-C₁₂ à l'intérieur d'une série homologue [110]. Les dommages infligés aux cellules et l'atteinte de couches plus profondes de l'épiderme et du derme provoquent un processus inflammatoire, avec notamment expression de cytokine, différenciation épithéliale, perte d'hydratation, hyperplasie cutanée et augmentation du taux de recyclage du stratum corneum [163].

Pouvoir irritant des différents types de tensioactifs

Mathias rapporte qu'en règle générale, les tensioactifs anioniques sont les plus irritants malgré une cytotoxicité plus faible que les cationiques. Les composés non ioniques et amphotères sont les tensioactifs les moins irritants [109].

Selon les conclusions du Programme international sur la sécurité chimique, les alkylbenzènesulfonates linéaires sont de modérément à moyennement irritant en fonction de la concentration appliquée et n'exercent pas d'effet plus marqué sur des personnes atteintes d'eczéma (selon les normes de l'OCDE¹⁵, les LAS sont irritants à partir de 20 % en solution). Les oléfinesulfonates possèdent en moyenne le même potentiel d'irritation que les LAS mais une étude chez l'humain a démontré un potentiel d'irritation plus fort pour une peau eczémateuse que pour une peau saine. Les auteurs rapportent que l'exposition de la peau humaine par test épicutané occlusif de 24 h à des solutions contenant 1 % d'oléfinesulfonate, provoquera seulement une réaction d'irritation modérée. Selon le même organisme, les composés de type alkylsulfate constituent sans doute les tensioactifs les plus irritants de la famille anionique, des réactions d'irritation aiguë se déclarant après application de solutions de quelques pour-cent dans certains cas. Les auteurs rapportent une étude qui n'a mis en valeur aucune différence de réaction après application cutanée d'une solution d'alkylsulfate chez des individus atteints ou non d'eczéma [80]. Effendy et Maibach rapportent que l'exposition au laurylsulfate de sodium (SLS), composé utilisé comme modèle d'irritation pour l'étude des réaction cutanées, a provoqué

¹⁴ La couche cornée, ou stratum corneum, représente la partie superficielle de la peau, et est principalement constituée de couches de cellules spécialisées mortes, les kératinocytes. Ces derniers sont créés dans les couches inférieures de l'épiderme et meurent progressivement en progressant vers la surface [108].

¹⁵ OCDE : Organisation pour le commerce et le développement économiques.

de façon aiguë et chronique, des phénomènes de gonflement et de désintégration du stratum corneum [44]. De la même façon, selon Mathias, l'exposition répétée au LES (lauryléthersulfate de sodium) entraîne une détérioration des paramètres biochimiques de la peau [109]. Matthies rapporte à ce sujet que l'application de solutions de concentrations aussi basses que 0,1 % de SLS ou de LES a provoqué une faible irritation chez des individus sensibles [110].

Selon Talmage, les alcools éthoxylés sous forme pure sont des irritants modérés à sévères pour la peau. Les solutions contenant 1 % de composé peuvent dans certains cas être modérément irritantes mais aucune étude n'a rapporté d'effet en dessous de 0,1 %. L'auteur souligne que les résultats varient en fonction du composé étudié et du protocole utilisé mais qu'une tendance se dégage, montrant un potentiel d'irritation décroissant avec l'augmentation de la chaîne éthoxylée pour une partie hydrophobe similaire. Talmage rapporte également que les études menées chez l'humain sur le pouvoir irritant des alkylphénols éthoxylés, pour lesquels la concentration employée était 50 ou 100 %, n'ont mis en évidence aucun effet sur la peau. Ces composés sont d'ailleurs employés en grandes quantités dans les préparations cosmétiques [154]. Selon Kocher et Wiegand, les tensioactifs alkylpolyglucoside à longue chaîne alkyle (plus de 10 atomes de carbone) sont considérés irritants à partir de 30 % en solution, alors que les composés à plus courte chaîne entraînent peu d'effets jusqu'à des concentrations dans l'eau de 50 à 60 %. Pour une chaîne alkyle de même longueur il semble également que l'irritation diminue lorsque la quantité d'unités glucose dans la partie hydrophile de la molécule augmente (notamment passage de n_{moyen} de 1,2 à 1,6¹⁶). Les auteurs rapportent de plus que les alkylpolyglucosides ont été utilisés avec succès pour réduire le potentiel irritant du lauryléthersulfate dans un mélange de divers tensioactifs [92]. Les experts du CIR¹⁷, dans une revue de la toxicité de 4 tensioactifs de type alkanolamide (cocamide, lauramide, linoléamide et oléamide), rapportent que ces composés sont des irritants de la peau modérés à sévères, et dont le potentiel est plus prononcé en cas d'exposition cumulative. Selon les auteurs, ces composés en solution à moins de 0,1 % étaient peu ou non irritants pour la peau des lapins testés [32]. Il semble enfin que les tensioactifs non ioniques de type copolymère polyoxyalkylène possèdent un très faible potentiel irritant [118,145].

À titre d'illustration des différences observées entre familles de tensioactifs, Barany et coll. ont exposé 12 volontaires durant 48 heures à divers tensioactifs en solution à pH=6,5 et de concentration 10 % en agent actif, par administration épicutanée de 50 μL sur l'avant bras. Les agents testés étaient les suivants : parethsulfate et laurylsulfate (anioniques de type alkylsulfate), cocoyliséthyonate (anionique utilisé dans les cosmétiques), laureth-sulfosuccinate (anionique), laurylglucoside (non ionique de type alkylpolyglucoside), cocamide diéthanolamine (non ionique de type alkanolamide), cocoamphoacétate (amphotère) et cocoamidopropylbétaine (amphotère de type alkylbétaine). Les auteurs ont mesuré pour chaque composé le degré d'irritation, la perte d'eau transépidermique (qui reflète la perte de la fonction de barrière de la peau), le débit sanguin (qui reflète le degré d'inflammation), la capacité électrique de la peau (qui mesure le niveau d'hydratation de la peau, qui est lui-même corrélé avec le taux de desquamation). Barany et coll. concluent que les tensioactifs anioniques ont provoqué les plus fortes réactions, à l'exception du

¹⁶ Les tensioactifs n'étant pas en général des molécules uniques bien définis mais plutôt des mélanges de composés homologues, n_{moyen} représente le nombre moyen d'unité glucose sur l'ensemble d'un lot de production

¹⁷ CIR « Cosmetic ingredient review » : comité d'experts scientifiques commandité par l'industrie des cosmétiques pour étudier les aspects toxicologiques et environnementaux des ingrédients présents dans les cosmétiques

laurethsulfosuccinate qui s'est révélé équivalent aux non ioniques. Les deux composés amphotères ont entraîné les plus faibles réactions d'irritation qui étaient d'ailleurs non significatives par rapport aux témoins. Barany et coll. rapportent également que le temps de rétablissement après la fin de l'exposition, mesuré par le retour des différents paramètres à leur valeur initiale, a pris jusqu'à une semaine dans le cas des agents les plus irritants (les deux alkylsulfates) [19].

Finalement Effendy et Maibach précisent que s'il est en effet possible de dégager des tendances entre les différentes familles de tensioactifs, il existe à l'intérieur de ces groupes une forte variabilité qui rend difficile l'estimation a priori du potentiel irritant d'un tensioactif donné. Il semble également que l'utilisation de mélanges de différents tensioactifs, notamment l'ajout d'agents non ioniques ou amphotères, réduit le caractère irritant d'une préparation. Effendy et Maibach indiquent aussi que le pH ne joue pas un rôle primordial lors de l'évaluation du potentiel d'irritation d'un tensioactif [44].

5.1.3.2 Effets sur la fonction de barrière de la peau

Selon Nielsen et coll. l'influence des tensioactifs sur la perméabilité de la peau comporte deux aspects distincts. D'une part cette influence peut se traduire par une facilitation du transport transcutané de composés présents de façon concomitante, comme les autres constituants d'un détergent par exemple, ou encore des impuretés ou salissures dissoutes. D'autre part, une augmentation de la perméabilité peut se produire suite à une perte de l'intégrité biologique de la peau provoquée par le contact avec des tensioactifs, qui, comme on l'a vu précédemment, sont susceptibles d'entraîner dans certains cas l'altération du stratum corneum de la peau suivi d'une réaction inflammatoire [119].

Nielsen et coll. ont étudié les effets *in vitro* à court terme des tensioactifs les plus utilisés actuellement dans les détergents sur la perméabilité de la peau à l'eau tritiée et au chlorure de nickel (NiCl_2). Des solutions tamponnées à pH=7,4 au moyen de phosphates ont été additionnées de 2 % ou 5 % de divers tensioactifs anioniques et non ioniques (à l'exception des alkylpolyglucosides, toutes les familles de tensioactifs anioniques et non ioniques citées au § 3.6.1 ont été testées) pour mesurer la pénétration de l'eau et du nickel respectivement à travers des échantillons de peau abdominale humaine. Les auteurs ont observé une forte variabilité dans les résultats due en grande partie selon eux au manque d'homogénéité des échantillons de peau, mais aussi aux effets spécifiques de chaque composé. Ils ont cependant observé une tendance générale selon laquelle les agents non ioniques, pourtant moins irritants, favorisent au moins autant la pénétration de l'eau tritiée et du nickel à travers la peau que leurs homologues anioniques [119].

Nielsen a testé les effets du laurylsulfate de sodium (un alkylsulfate) et de deux agents non ioniques, un nonylphénol éthoxylé et un alkylpolyglucoside sur la perméabilité d'échantillons de peau humaine à l'eau tritiée. Les solutions appliquées, tamponnées à pH=7,4 au moyen de phosphates, contenaient 0,2 ou 2 % d'agent actif. L'auteur a observé une augmentation de la pénétration en présence des trois agents testés, mais selon un mécanisme différent. Selon Nielsen en effet, le laurylsulfate (anionique) a agi par dégradation de la barrière cutanée, alors que les deux tensioactifs non ioniques ont favorisé la pénétration de l'eau tritiée sans altération visible de l'intégrité de la peau [120].

Priborsky et coll. ont étudié le passage de l'indométhacine (un agent anti-inflammatoire) dans le sang de rats après application cutanée concomitante de plusieurs agents tensioactifs de types différents : alkylpolyglucosides (non ioniques), dodécylsulfates (anioniques), et sulfonates amphotères. Les auteurs ont observé, en fonction des conditions employées et des composés testés, des activités d'inhibition ou de potentialisation de la pénétration cutanée. C'est le composé non ionique de type alkylpolyglucoside qui a eu l'influence la plus faible sur la pénétration dans le sang de l'indométhacine. À l'inverse, le composé anionique dodécylsulfate, à une concentration en solution de 1 %, a entraîné le passage dans le sang de quantités d'indométhacine jusqu'à 10 fois supérieures aux témoins [136].

Finalement, Cserhati rapporte que certains tensioactifs non ioniques peu irritants, notamment des alcools éthoxylés et des alkylphénols éthoxylés, sont utilisés dans le domaine médical pour favoriser le transport transcutané d'agents thérapeutiques [34].

5.1.3.3 Effets allergènes

Mathias rapporte que la plupart des familles de tensioactifs ont été au moins une fois considérées la cause de cas de dermatite de contact allergique suite à l'utilisation de détergents ou de cosmétiques. Ainsi le laurylthéthersulfate (LES) et le sodium laurylsulfate (SLS) ont été impliqués dans deux épidémies de réaction allergique en 1973 au Danemark et en 1986 en Norvège. Des cas de conjonctivite allergique ont été attribués à un composé de type alkylsulfonate. Des dermatites de contact allergiques ont également été rapportées concernant deux composés de type alcanolamide ainsi qu'un tensioactif nonylphénol éthoxylé (dans ce dernier cas, la réaction s'est déclarée après utilisation du détergent non dilué). Seuls les composés cationiques ne semblent que rarement avoir été impliqués dans des cas de dermatite allergique. Les auteurs précisent cependant que les produits ayant déclenché des réactions sont le plus souvent des mélanges complexes de plusieurs tensioactifs et autres additifs, et que l'attribution du potentiel allergène est entachée d'incertitudes [109].

Le potentiel allergène des composés alkylsulfate, alkylsulfonate, alkylthéthersulfate et oléfinésulfonate a été attribué à certaines impuretés produites lors de la synthèse de ces tensioactifs : les sultones et chlorosultones qui, une fois isolées, se sont révélées de très puissants allergènes. Plusieurs études ont d'ailleurs démontré que le pouvoir sensibilisant de ces tensioactifs anioniques est dû exclusivement à la quantité résiduelle de sultones et chlorosultones dans le produit synthétisé. Les deux épidémies de réaction allergique évoquées précédemment ont été attribuées à un défaut du procédé de synthèse ayant donné lieu à des quantités importantes de sultones dans les tensioactifs en cause [109]. Selon les experts du Programme international sur la sécurité chimique, les procédés de synthèse ont été modifiés depuis les épidémies de 1986 de façon à réduire la quantité d'impuretés allergènes dans les tensioactifs anioniques à des niveaux donnant des résultats négatifs aux tests de sensibilisation [80]. Selon les mêmes experts, il n'y a pas d'évidence d'effets allergènes chez l'homme des anioniques de type alkylbenzènesulfonate linéaire malgré quelques études positives chez l'animal [80].

Talmage rapporte des résultats de la société Shell selon lesquels plusieurs séries homologues d'alcools éthoxylés ont été testées sur des cochons d'Inde et des lapins à des concentrations légèrement à modérément irritantes, sans montrer de potentiel de sensibilisation. Plusieurs études

chez l'humain sur trois semaines ont également donné des résultats négatifs. En ce qui concerne les alkylphénols éthoxylés, l'auteur cite une étude de la société Texaco qui n'a révélé aucun effet de sensibilisation chez le cochon d'Inde. Talmage évoque également deux études négatives chez l'humain citées par les experts du CIR. Seule une étude de 1953, réalisée sur deux semaines, a montré une sensibilisation modérée chez deux sujets sur cinquante [154]. Récemment, plusieurs auteurs se sont intéressés à la stabilité chimique des composés éthoxylés et aux produits de leur dégradation. Ainsi Karlberg et coll. rapportent que des tensioactifs non ioniques éthoxylés, purs et stockés à température ambiante, se sont dégradés par auto-oxydation en six mois dans une proportion de 30 à 50 %. Les produits d'oxydation comprenaient le formaldéhyde, des peroxydes, des cétones, et des aldéhydes partiellement éthoxylés, certains de ces composés possédant des propriétés allergènes. Aux bout des six mois, la teneur en formaldéhyde avait atteint 0,2 %, concentration à partir de laquelle un produit est considéré allergène selon les normes de la Commission européenne concernant la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances dangereuses [71,87]. Bergh et coll. ont étudié ce phénomène en utilisant des solutions de 10 à 20 % d'un alcool éthoxylé, teneurs retrouvée en général pour ce type de composé dans les détergents avant dilution. Les auteurs ont détecté les mêmes produits de dégradation que dans l'étude précédente et, au bout d'un stockage de 11 mois à l'air atmosphérique, la teneur en formaldéhyde avait atteint une concentration susceptible de déclencher une réaction allergique chez des personnes déjà sensibilisées. Certaines des impuretés allergènes détectées étaient présentes avant le début de l'exposition à l'air. Les auteurs ont également montré une activité allergénique des solutions de tensioactif chez le cochon d'Inde, activité présente avant et après le traitement, sans qu'une relation dose-réponse soit discernable [23]. Considérant l'absence de résultats positifs aux tests de sensibilisation chez l'animal et chez l'homme Kocher et Wiegand, dans une revue de la toxicologie des composés non ioniques de type alkylpolyglucoside, concluent que cette famille de tensioactif ne possède pas de potentiel allergène [92]. Les experts du CIR rapportent que 4 composés de type alkanolamide présents dans des cosmétiques testés pour leurs effets allergènes n'ont démontré aucun potentiel de sensibilisation chez l'animal [32].

5.1.4 Irritation oculaire

Le potentiel d'irritation oculaire des tensioactifs a été principalement étudié au moyen du test de Draize effectué sur des lapins albinos, test standard qui consiste à instiller dans un œil 0,1 mL du composé à tester, l'autre œil étant utilisé comme témoin. Les yeux sont ensuite examinés au bout d'une heure puis de façon journalière durant 14 jours. Les dommages observés à la cornée, à l'iris et à la conjonctive sont alors notés sur une échelle de sévérité de 1 à 4 et un score global est calculé [154].

Les experts du Programme international sur la sécurité chimique rapportent, sur la base de deux études portant sur plusieurs composés, que les alkylbenzènesulfonates linéaires ne provoquent en général pas d'effet en dessous de 0,01 % en solution, mais entraînent une légère congestion à partir de 0,05 %. Au delà de 0,1 % on observe pour certains composés une congestion plus marquée, l'apparition d'œdème, et une perte réversible du réflexe de clignement. Ces symptômes ne sont observés pour les oléfinesulfonates que lorsque la concentration dépasse 1 %, les effets oculaires demeurant modérés à 0,01 %. En ce qui concerne les alkylsulfates, les études disponibles, toujours chez le lapin, montrent l'apparition à partir de 0,075 % d'une légère rougeur

accompagnée de chémosis¹⁸. Une concentration de 1 % a provoqué dans la plupart des cas une conjonctivite disparaissant au bout de 48 heures [80].

Sur la base de nombreuses études chez l'homme et l'animal, ainsi que de résultats non publiés de sociétés privées, Talmage rapporte que malgré une variation de la sévérité des effets en fonction de l'importance de la partie hydrophile, les alcools éthoxylés ne provoquent en général pas d'irritation oculaire en dessous de 0,1 % en solution. Des tests en conditions accidentelles (avec rinçage des yeux 20 secondes après instillation) ont fait passer le potentiel d'irritation de la plupart des composés purs de sévère à modéré, et celui des solutions à 60 % des mêmes composés de légèrement irritant à non irritant. L'auteur rapporte également que les alkylphénols éthoxylés sous forme pure sont des irritants sévères à modérés, le potentiel d'irritation disparaissant lorsque le degré d'éthoxylation dépasse 40 unités oxyéthyléniques. Talmage cite en revanche une étude dans laquelle des solutions à 10 % d'alkylphénols éthoxylés de degré d'éthoxylation entre 5 et 9,2 ont provoqué dans les yeux de lapins testés des ulcérations possiblement non réversibles [154]. Rodriguez et Singer rapportent que les tensioactifs de type polyoxyalkylène instillés purs dans les yeux de lapins se sont révélés faiblement irritants, ne donnant lieu qu'à des rougeurs, gonflements et larmes, sans implication de la cornée ou de l'iris. Les auteurs soulignent qu'aucun des tensioactifs de ce type testés ne requiert la mention d'irritant selon le Federal Hazardous Substances Act des États-Unis [145]. Selon Kocher et Wiegand le potentiel d'irritation oculaire des alkylpolyglucosides varie de sévère à nul en fonction de la structure du composé considéré. Ainsi, les alkylpolyglucosides dont la partie hydrophile polyglucosique est importante (nombre d'unités glucosiques moyen de 1,5) ne sont en général que modérément irritants, alors que les composés dont le nombre moyen d'unité glucose est plus faible (nombre d'unités glucose moyen de 1,2) sont tous classifiés irritants (à l'extrême les composés en C₈-C₁₂ et C₁₀-C₁₂ peuvent causer des dommages sévères aux yeux) [92]. Les tensioactifs cocamide, lauramide, linoléamide et oléamide (composés de type alkanolamide) en solution entre 10 et 30 % , se sont révélés modérément à non irritant pour les yeux dans le test de Draize administré à des lapins [32].

5.1.5 Toxicité aiguë

5.1.5.1 Toxicité aiguë chez l'animal

Jakobi et coll. rapportent que les tensioactifs possèdent en général une faible toxicité aiguë, l'ordre de grandeur des DL₅₀¹⁹ se situant entre plusieurs centaines et plusieurs milliers de mg/kg de poids corporel quelle que soit la voie d'administration, les effets majeurs s'exerçant sur les muqueuses et le tractus gastro-intestinal. L'auteur précise que des effets sur le système circulatoire sont également observés à faible concentration lors d'injections intra-veineuses par suite de dommages au érythrocytes causés par l'action des tensioactifs sur les membranes [83].

Tensioactifs anioniques

Le tableau N° 2 présente les gammes de DL₅₀ des grandes familles de composés tensioactifs anioniques pour différentes voies d'administration et différentes espèces.

¹⁸ Chémosis : infiltration oedémateuse de la conjonctive qui forme un bourrelet circulaire autour de la cornée.

¹⁹ DL₅₀ : Dose létale pour 50 % de la population étudiée

Potokar rapporte que la différence importante entre les voies orale et cutanée et les voies intraveineuse et intrapéritonéale quelle que soit l'espèce provient probablement de taux d'absorption faibles par les voies gastrique et cutanée. Une fois dans l'organisme, les tensioactifs exercent des effets délétères sur les muqueuses et le système circulatoire, qui sont maximaux pour les composés en C₁₂ de séries homologues [135].

Tableau N° 2 : Toxicité aiguë des tensioactifs anioniques chez l'animal [80,135]

Tensioactif	Voie d'administration	Espèce	DL ₅₀ (mg/kg)
Acides gras	ip*	rat	980
	orale	rat	> 10 000
Alkylsulfates	orale	rat	1 300 à > 3 000
		souris	2 200 à > 8 000
	cutanée	rat	2 000 (DL ₁₀₀)
		cochon d'Inde	> 1 200
ip	souris	250 à 400	
Alkylbenzènesulfonates branchés	orale	rat	400 à 2 500
		souris	1 400 à 2 800
	ip	souris	90 à 120
	iv**	souris	90 à 120
Alkylbenzènesulfonates linéaires	orale	rat	400 à 2 300
		souris	1 500 à 2 300
	iv	souris	105 à 110
		lapin	> 100
	ip	lapin	> 2 500
Sulfosuccinates	orale	rat	1 900
		souris	1 500 à 4 800
		cochon d'Inde	650
	iv	souris	60
Alkylsulfonates	orale	rat	2 700 à 3 000
		souris	1 440 à > 16 000
oléfinesulfonates	orale	souris	2 700 à 3 200
	iv	souris	94
	ip	souris	170 à 304
Naphtalène sulfonates	orale	souris	1 900
	iv	souris	120
alkylsulfoacétate	oral	rat	700
	ip	rat	250

* ip : voie intrapéritonéale

** iv : voie intraveineuse

Les symptômes provoqués par une exposition aiguë aux tensioactifs anioniques comprennent une diminution de l'activité volontaire, des diarrhées, des phénomènes de dyspnée et de l'anémie. L'examen histopathologique des tissus suite à l'administration orale de fortes doses de composés anioniques révèle en général des dommages sévères aux reins et une nécrose des villosités intestinales de la surface muqueuse entière du petit intestin [80].

Tensioactifs non ioniques

Talmage rapporte que la toxicité aiguë orale des alcools éthoxylés est variable et augmente notamment avec le degré d'éthoxylation jusqu'à atteindre un maximum aux alentours de 11 unités oxyéthyléniques. Ainsi chez le rat la DL_{50} varie entre 544 et > 25 000 mg/kg. L'examen histopathologique des tissus après exposition aiguë par voie orale révèle une congestion des reins, des glandes surrénales, du foie, des poumons et du tractus gastro-intestinal, ainsi que la présence d'hémorragies et une prolifération de la muqueuse gastrique. La toxicité aiguë par voie cutanée des alcools éthoxylés a été étudiée chez le lapin, les DL_{50} variant entre 900 et 11 000 mg/kg suivant le composé. L'auteur rapporte également des études chez le rat par inhalation qui n'ont mis en évidence aucun effet délétère lorsque les concentrations d'exposition se situaient en dessous de la tension de vapeur des composés. Les valeurs de CL_{50}^{20} se situent entre 1,5 et 20,7 g/m³ (sous forme de brouillard) pour des durées d'exposition se situant entre 1 et 4 heures. Concernant les voies intraveineuses et intrapéritonéales, les valeurs de DL_{50} sont supérieures à 100 mg/kg pour tous les alcools éthoxylés étudiés [154].

Les valeurs de DL_{50} par voie orale des alkylphénols éthoxylés varient entre 1 400 et > 28 000 mg/kg suivant l'espèce et le composé testés. Les symptômes observés comprennent diarrhées, dépression et léthargie, suivies de coma. La toxicité aiguë par voie cutanée, étudiée chez le lapin, est caractérisée par des valeurs de DL_{50} entre 2 000 et > 10 000 mg/kg. Talmage rapporte également des concentrations sans effet observé variant entre 20 et 25 ml/m³ suivant le composé considéré, pour des expositions par inhalation de 8 heures et observation subséquente durant 14 jour [154].

Rodriquez et Singer rapportent que les copolymères polyoxyalkylènes peuvent être considérés non toxiques par voie orale et cutanée puisque les valeurs de DL_{50} correspondantes, quelle que soit l'espèce étudiée, sont pour la plupart supérieures à 15 000 mg/kg. Les auteurs citent également des études qui n'ont mis en évidence aucun effet délétère après injection intraveineuse à des rats de 1000 mg/kg de composé.

Selon Kocher et Wiegand, tous les composés alkylpolyglucosides sur lesquels des études ont été réalisées ont montré des DL_{50} par voie orale et cutanée supérieures à 2 000 mg/kg quelle que soit l'espèce étudiée [145].

Les experts du CIR rapportent dans leur revue sur quatre composés alkanolamide des valeurs de DL_{50} variant entre 2,7 et 12,2 g/kg par voie orale chez le rat et aux alentours de 6 g/kg par voie cutanée [32].

²⁰ CL_{50} : Concentration létale pour 50 % de la population étudiée

5.1.5.2 Toxicité aiguë chez l'homme

Les données disponibles sur les effets aigus des tensioactifs chez l'homme, mis à part bien sur l'irritation cutanée ou oculaire, concernent des observations cliniques suite à l'ingestion accidentelle de cosmétiques ou de détergents. Ces données sont donc génériques puisque les produits en question contiennent des mélanges de tensioactifs. Oberdisse et coll. rapportent que la majorité des cas d'intoxication connus concernent l'ingestion accidentelle de produits par des enfants. Selon les auteurs, 99 % des intoxications n'ont donné lieu qu'à des symptômes mineurs, les autres cas ayant nécessité une hospitalisation. Ils rapportent également qu'une dose ingérée entre 0,1 et 1 g/kg est considérée non toxique pour les enfants. Les symptômes principaux observés lors d'une ingestion accidentelle comprennent une irritation des muqueuses de la bouche, de l'œsophage et de l'estomac, qui peuvent aller jusqu'à des effets corrosifs dans le cas de pH fortement alcalins, ainsi que des nausées et vomissements. Oberdisse et coll. soulignent que l'absorption orale de composés tensioactifs est limitée par leurs propriétés émétiques. Ils précisent que l'inhalation éventuelle de ce type de composé est susceptible de causer un œdème pulmonaire et la suffocation du sujet suite à la formation de mousse dans les poumons [123]. Selon le centre de contrôle antipoison des États unis (U.S. Poison Control Center), 30 000 cas d'ingestion de produit contenant des tensioactifs ont été déclarés en 1989, dont 600 survenus en milieu industriel. Sur ces 30 000 cas, 12 ont été jugés sérieux mais aucun décès n'a été rapporté [80]. Newman rapporte enfin que les copolymères polyoxyalkylène sont jugés non toxiques dans de nombreuses applications pharmaceutiques et sont utilisés couramment en injection dans les vaccins [118].

5.1.6 Toxicité chronique

5.1.6.1 Effets locaux et systémiques

Tensioactifs anioniques

Potokar rapporte que la plupart des études concernant les effets à long terme des tensioactifs anioniques, qui sont très nombreuses et concernent de multiples composés, ont été effectuées chez le rat par voie orale, avec administration par le biais de l'eau de boisson ou de la nourriture. Les effets observés sont le plus souvent limités et non spécifiques, comprenant la diminution du poids corporel, une irritation des muqueuses gastriques et des changements histopathologiques mineurs dans le foie et les reins [135].

À titre d'illustration, aucun effet délétère n'a été observé après administration chronique par voie orale chez le rat de 200 mg/kg/jour de sels alcalins d'acides gras (savons). L'administration dans la nourriture de 135 mg/kg/jour de sodium dodécylsulfate (un alkylsulfate) à des chiens durant 11 mois n'a entraîné aucune toxicité apparente [135]. À ce sujet, les experts du Programme international sur la sécurité chimique concluent, sur la base d'études limitées en nombre, que l'exposition orale de rats aux alkylsulfates ne provoque pas de changements histopathologiques pour des doses inférieures à 200 mg/kg/jour administrées de façon chronique [80]. Les auteurs rapportent également un NOAEL²¹ de 250 mg/kg/jour pour les effets chroniques des composés de type oléfinesulfonate chez le rat par voie orale. L'administration subchronique de 120 mg/kg de

²¹ Dose minimale sans effet délétère observé (« No observed adverse effect level »)

plusieurs composés de type alkylbenzènesulfonate linéaire par voie orale a provoqué chez le rat des changements de nature biochimique et histopathologique mineurs dans le foie [80].

L'application cutanée quotidienne à des lapins durant 50 jours de doses correspondant à 1 %, 10 % et 25 % de la DL₅₀ de composés de type alkylsulfate n'a entraîné, durant les 90 jours d'observations, aucun autre effet qu'une réaction d'irritation locale proportionnelle à la dose [122]. L'exposition chronique par voie cutanée à 60 mg/kg/jour de composés de type alkylbenzènesulfonate a provoqué chez le cochon d'Inde des changements biochimiques et histopathologiques malgré une absence de toxicité apparente [80].

Potokar rapporte que l'exposition par inhalation de cochons d'Inde à des brouillards contenant 0,1, 0,5 et 1 % de divers tensioactifs anioniques (comprenant le sodium laurylsulfate, un alkylbenzènesulfonate linéaire, un alkylsulfate et un sulfosuccinate) 8 heures par jour durant 6 jours, a provoqué, 3 heures après le début du traitement, des effets de dyspnée et de léthargie uniquement aux concentrations 0,5 et 1 % [122]. Coate et coll. ont exposé des singes durant 6 mois, 5 jours par semaine et 6 heures par jour, à un aérosol contenant 100 mg/m³ d'une préparation détergente, sous forme de poudre respirable (diamètre aérodynamique équivalent moyen de 3,15 µm) dont les principaux composants étaient les suivants : un alkylbenzène linéaire (13 %), le tripolyphosphate de sodium (40 %), le sulfate de sodium (40 %), un silicate (7 %). Les auteurs ont observé des phénomènes de détresse respiratoire et de bronchoconstriction, ainsi que des dommages pathologiques aux poumons réversibles après l'arrêt de l'exposition. Un animal est mort durant l'expérimentation [31].

Chez l'humain, deux études subchroniques par administration orale de composés alkylsulfates aux doses de 1 g/jour (environ 15 mg/kg/jour) durant 60 jours et 3,6 g/jour (environ 50 mg/kg/jour) durant 80 jours respectivement n'ont montré aucun effet délétère si ce n'est une sensation vague d'inconfort chez quelques sujets [135].

Les données disponibles sur la toxicité chronique des tensioactifs anioniques ne se limitent pas aux exemples cités précédemment, qui en fournissent cependant une image représentative. Ainsi, parmi les autres composés testés et possédant des propriétés toxicologiques similaires, on peut citer les alkyléther sulfates, les sulfonates de méthylester, les alkylsulfonates, les alkylsulfoacétates, les sulfosuccinates et les alkylbenzènesulfonates.

Tensioactifs non ioniques

Selon Talmage, les études disponibles sur les effets chroniques des alcools éthoxylés par voie orale et cutanée ne montrent aucun effet significatif relié au traitement. Ainsi, une étude de la société Procter & Gamble dans laquelle des rats ont été exposés par voie orale jusqu'à 500 mg/kg/jour d'un alcool éthoxylé durant deux ans n'a montré aucun effet statistiquement significatif si ce n'est un nombre d'animaux ayant contracté une myocardite locale légèrement supérieur chez les sujets traités par rapport aux témoins. Dans la même étude, des souris traitées durant 18 mois par application cutanée de 200 mg/kg/jour n'ont subi aucun effet toxique significatif [154].

Talmage rapporte également que les études subchroniques mettent en évidence pour les alkylphénols éthoxylés des NOAEL par voie orale chez le rat comprises entre 40 et 1000 mg/kg/jour suivant le degré d'éthoxylation, la valeur 40 mg/kg/jour correspondant aux

composés les moins hydrophiles. Les études chroniques révèlent quant à elles des NOAEL par voie orale qui varient de 140 à 700 mg/kg/jour lorsque le degré d'éthoxylation passe de 9 à 40 unités oxyéthyléniques. Le fait que peu de composés aient été testés lors d'études chroniques par rapport aux études subchroniques, explique les variations de doses observées dans les résultats provenant des deux types d'études.

Rodriguez et Singer citent une étude de deux ans chez le rat par administration orale de doses jusqu'à 500 mg/kg/jour de quatre copolymères polyoxyalkylène qui n'ont démontré aucun effet délétère excepté une diminution du poids corporel chez les femelles pour l'un des quatre composés [145].

Kocher et Wiegand rapportent qu'un NOAEL de 1000 mg/kg/jour par voie orale chez le rat a été déterminé pour un alkylpolyglucoside dont la chaîne alkyle comporte entre 12 et 14 atomes de carbone et dont le nombre moyen d'unités glucidiques est 1,5 [92].

Selon les experts du CIR, l'administration chronique à des rats par la diète de doses entre 50 et 250 mg/kg de lauramide (un tensioactif de type alkanolamide) n'a entraîné aucun effet toxique. De la même façon, l'exposition de chiens de race beagle par la diète durant 12 semaines, à 5000 ppm du même composé (environ 225 mg/kg,) n'a entraîné aucun effet discernable [32].

Kissler a exposé des rats par inhalation à une préparation contenant un tensioactif non ionique non spécifié, utilisée pour réduire les quantités de poussières aéroportées dans les mines. L'exposition durant 10 semaines aux concentrations 6,7 mg/m³ et 22,8 mg/m³ durant 4 heures/jour et 1 heure/jour respectivement a provoqué des dommages réversibles aux pneumocytes de type II [89].

5.1.6.2 Effets mutagènes

Selon les experts du Programme international sur la sécurité chimique, les tensioactifs anioniques de type alkylsulfate et alkylbenzènesulfonate linéaire peuvent être classés non mutagènes *in vitro* et *in vivo* sur la base d'un nombre d'études limité. Les auteurs rapportent également que les composés oléfinesulfonate se sont révélés non mutagènes *in vitro* [80]. Selon Oba et Takei, les données disponibles permettent de plus de classer les tensioactifs anioniques de type alkyléthersulfate, alkylsulfoacétate et alkylsulfate éthoxylé comme non génotoxiques [122].

Talmage rapporte que les alcools éthoxylés se sont révélés non génotoxiques dans une variété de tests *in vitro* et *in vivo*. Selon l'auteur la plupart des composés de type alkylphénol éthoxylé ont également donné des résultats négatifs dans plusieurs tests de mutagenèse *in vitro* et *in vivo*. Cependant, deux composés de cette famille se sont révélés mutagènes, l'un lors d'un test de synthèse non programmée d'ADN *in vitro*²², et l'autre lors d'un test de transformation des cellules²³ [154].

²² Le test de synthèse non programmée de l'ADN permet de détecter une activité de réparation de l'ADN par le micro-organisme suite à des dommages causés par un agresseur chimique génotoxique. Ces tests sont inefficaces pour les substances qui causent des dommages non réparables à l'ADN [79,104].

²³ Test cytogénétique *in vitro* durant lequel des cellules sont exposées à l'agresseur puis examinées pour détecter d'éventuelles altérations morphologiques [104].

Rodriguez et Singer citent quatre études qui ont montré l'absence de génotoxicité d'un copolymère polyoxyalkylène dans le test d'Ames²⁴ pour différentes souches bactériennes, un test de transformation des cellules, un test de réparation de l'ADN dans les hépatocytes de rat, et le test HGPRT²⁵ dans des cellules d'ovaire de hamster chinois [145].

Kocher et Wiegand rapportent que trois composés alkylpolyglucosides soumis au test d'Ames ont donné des résultats négatifs pour les cinq souches de bactéries testées. Les auteurs citent également une étude qui a montré l'absence de propriétés clastogènes d'un composé du même type [92].

Selon les experts du CIR, le composé alkanolamide lauramide a donné des résultats négatifs pour quatre souches de bactéries dans le test d'Ames, dans un test similaire de dommages à l'ADN pour la bactérie *bacillus subtilis* et lors de deux études de transformation *in vitro* de cellules d'embryons de hamster [32].

5.1.6.3 Effets cancérigènes

Selon le Programme international sur la sécurité chimique, les données disponibles sur le potentiel cancérigène des composés de type LAS, AOS, et AS, sont inadéquates pour permettre de se prononcer à ce sujet, principalement en raison de la qualité insuffisante des études. Les auteurs citent notamment l'utilisation de faibles nombres d'animaux, de doses inadaptées, l'absence d'utilisation du concept de DMT²⁶, ainsi que des examens histopathologiques incomplets. Les experts du Programme international sur la sécurité chimique précisent cependant que ces études, dont les résultats étaient similaires quelle que soit la voie d'administration, n'ont mis en évidence aucun effet cancérigène [80]. Oba et Takei évoquent également quelques études sur les AES, les savons ainsi que quelques préparations contenant des tensioactifs anioniques qui n'ont révélé aucun potentiel cancérigène, mais dont la qualité n'a pas été examinée. Les auteurs citent de plus des études par voie orale qui ont donné des résultats contradictoires lors de l'examen du potentiel de cocancérigénèse de certains tensioactifs anioniques avec le benzo[a]pyrène, une substance cancérigène bien connue. Ainsi, lors de l'utilisation de fortes doses, il semble que les composés anioniques testés aient facilité l'absorption dans l'organisme du benzo[a]pyrène [122]. Le 1,4-dioxane (CAS : 123-91-1), substance classée dans le groupe 2B par le CIRC (cancérigène possible pour l'homme), est une impureté de synthèse des tensioactifs anioniques de type éthersulfate (un certain nombre d'unités oxyéthyléniques sont introduites entre la partie hydrophobe et la fonction sulfate). Sa concentration dans les produits purs est cependant limitée de façon légale (par exemple 20 ppm en Allemagne) [68,151].

²⁴ Test *in vitro* dans lequel on observe le développement de bactéries suite à la mutation réverse d'une souche déjà mutante, provoquée par l'exposition à un agresseur chimique.

²⁵ HGPRT : hypoxanthine-guanine phosphoribosyl-transférase. Test de mutation génétique dont le principe est l'observation du développement de cellules mutantes suite à l'exposition à un agresseur, le développement des cellules non mutées étant inhibé volontairement [78].

²⁶ DMT : Dose maximale tolérable. Dose à laquelle peuvent être exposés des animaux leur vie durant sans que certains paramètres biologiques soient affectés de façon significative. La DMT est déterminée à partir de plusieurs études à différentes doses. D'après les règles de l'art dans les études sur le cancer, les animaux doivent être exposés à différentes fractions de la DMT dans le but de déterminer une éventuelle relation dose-réponse.

Talmage cite deux études chroniques effectuées par la société Procter & Gamble dans lesquelles des rats et des souris ont été exposés à un alcool éthoxylé par voie orale à 500 mg/kg/jour et par voie cutanée à 200 mg/kg/jour respectivement, qui n'ont mis en évidence aucun effet toxique ou cancérigène. L'auteur cite également une étude de la même société qui n'a révélé aucun potentiel cancérigène lors de l'administration chronique par voie orale d'un alkylphénol éthoxylé à des rats à une dose de 700 mg/kg/jour. Talmage rapporte que l'administration orale concomitante d'alkylphénol éthoxylé et de nitrosamine, lors d'une étude sur un nombre limité d'animaux, a mis en évidence un effet synergique entre les deux composés, probablement dû à l'amélioration de l'accès des nitrosamines aux tissus par le tensioactif [154].

Dans l'étude citée par Rodriguez et Singer, dans laquelle des doses jusqu'à 50 mg/kg/jour de quatre copolymères polyoxyalkylène ont été administrées de façon chronique par voie orale à des rats, aucune augmentation significative des tumeurs n'a été notée. Les auteurs précisent cependant que cette étude ne répond pas au critère de la DMT cité précédemment [145]. Aucune étude spécifique sur le potentiel cancérigène des tensioactifs de type alkylpolyglucoside ou alkanolamide n'a été trouvée dans la littérature [32,92].

5.1.6.4 Effets sur la reproduction

Les experts du Programme international sur la sécurité chimique rapportent que l'application cutanée de composés LAS en concentration supérieure à 0,3 % a provoqué chez le rat des effets fœtotoxiques et sur la reproduction ainsi que des effets toxiques chez la mère²⁷. L'administration par voie orale durant la gestation de 300 mg/kg/jour de composés AOS à des rats a mis en évidence des effets fœtotoxiques, cette dose étant également toxique pour la mère. La dose orale de 200 mg/kg/jour de AS s'est également révélée fœtotoxique et toxique pour la mère chez le rat [80]. MacKenzie et coll. ont effectué une étude sur trois générations chez le rat des effets sur la reproduction d'un composé sulfosuccinate. L'exposition quotidienne des animaux par la nourriture contenant jusqu'à 1 % de tensioactif (correspondant à une dose d'environ 500 mg/kg) n'a mis en évidence aucun effet fœtotoxique, tératogène, ou sur le système reproducteur [107].

Talmage rapporte pour les alcools éthoxylés que des études sur deux générations chez des rats exposés par voie orale jusqu'à 250 mg/kg/jour n'ont révélé aucun effet sur la reproduction. Une étude chez des lapines exposées par voie orale à 340 mg/kg/jour n'a également mis en évidence aucun effet fœtotoxique ou tératogène. Selon l'auteur, la majorité des alkylphénols éthoxylés possèdent un faible potentiel spermicide *in vivo*. Les études d'exposition par voie intravaginale démontrent également pour la plupart de ces composés des effets fœtocides et embryocides. En revanche, l'exposition par voie cutanée de rats femelles à 500 mg/kg d'alkylphénols éthoxylés plusieurs jours pendant la gestation n'a mis en évidence aucun effet sur la reproduction. La même étude avec administration par voie orale a révélé une légère diminution de la taille des portées et des effets tératogènes pour le composé comportant 9 unités oxyéthyléniques, mais aucun effet délétère pour le composé en comportant 40 [154]. Dans trois monographies portant spécifiquement sur les copolymères polyoxyéthyléniques, les alkylpolyglucosides et les alkanolamides respectivement, Rodriguez et Singer, Kocher et Wiegand ainsi que les experts du

²⁷ Lors d'études sur la reproduction, l'observation de toxicité maternelle réduit la validité des résultats puisque les effets délétères observés pourraient avoir été provoqués par l'état intoxiqué de la mère plutôt que par l'action spécifique de la substance testée.

CIR, ne rapportent aucune étude concernant les effets potentiels sur la reproduction de ces tensioactifs [32,92,145].

5.2 Toxicologie des agents de pH

Comme le souligne Pierce, les effets délétères encourus lors de l'exposition à des composés alcalins sont principalement l'irritation²⁸ et / ou la corrosion²⁹ des tissus entrant en contact direct avec l'agent chimique [132]. Ainsi, au niveau de la peau, les solutions alcalines peuvent saponifier les lipides de surface, dissoudre les substances qui retiennent l'eau, scinder les doubles liaisons de la kératine et provoquer un gonflement des kératinocytes [95]. Lachapelle rapporte que ces phénomènes conduisent à la nécrose de certaines cellules, la cytolysse des kératinocytes entraînant la formation de vésicules intra-épidermiques ou sous-épidermiques. Des polynucléaires neutrophiles et des lymphocytes s'accumulent également au site de l'agression chimique, aboutissant à la formation de pustules. Sous l'épiderme, le derme peut, selon les cas, être le siège d'un œdème d'intensité variable [95]. Dans le cas d'une attaque caustique, il y a nécrose immédiate des tissus notamment par destruction de macromolécules et d'organelles, avec ulcération et abrasion de couches entières de cellules. La lésion est alors le résultat direct de l'attaque chimique plutôt que la séquelle d'une réaction d'inflammation. Le tissu nécrotique constitue de plus un réservoir pour l'agent agresseur, avec pour conséquences la possibilité de dommages supplémentaires aux tissus environnants ou d'effets délétères de nature systémique par absorption percutanée [95,144]. Pierce souligne que l'action irritante ou corrosive des composés alcalins s'exerce également sur les yeux, le système respiratoire et les muqueuses du système digestif [132].

Young et coll. ont proposé un système de classification des solutions de composés alcalins comme irritantes ou corrosives en fonction de leur pH et de leur réserve alcaline. En effet, si il est reconnu que des solutions possédant un pH inférieur à 2 ou supérieur à 11,5 peuvent être considérées corrosives, d'autres valeurs de pH ne permettent pas de se prononcer, car si ce dernier représente en quelque sorte la concentration instantanée d'ions hydroxyde dans une solution, il ne permet pas de connaître la réserve d'ions hydroxyde non libérés constituée par le composé alcalin en question. Par exemple, l'hydroxyde de sodium est un composé très alcalin mais est totalement dissocié en solution sous forme d'ions Na^+ et OH^- alors que le métasilicate de sodium ne se dissocie que partiellement et constitue alors une réserve potentielle d'ions hydroxyde susceptibles de causer des dommages. Ainsi pour deux solutions possédant un pH similaire, la solution ayant la réserve alcaline la plus importante possédera le potentiel irritant le plus fort. Les auteurs ont validé leur hypothèse par comparaison avec la classification obtenue au moyen de tests cliniques sur la peau [168]. Le tableau N° 3, tiré de l'étude de Young et coll., présente les valeurs de pH et de réserve alcaline de quelques solutions des agents de pH les plus souvent rencontrés.

²⁸ Young et coll., évoquant la définition de la communauté européenne, décrivent l'irritation comme une inflammation de la peau qui peut être subdivisée en sous-catégories en fonction de critères de durée et de sévérité [168].

²⁹ Young et coll. décrivent la corrosion comme la destruction potentielle du tissu cutané sur toute son épaisseur, également subdivisée en catégories suivant la rapidité et l'étendue de cette destruction [168].

5.2.1 Les hydroxydes

L'hydroxyde de potassium (KOH, CAS : 1310-58-3) est une base forte, entièrement dissociée en solution, dont les solutions concentrées sont corrosives et peuvent provoquer des dommages sévères aux tissus avec lesquels elles entrent en contact. Pierce rapporte que l'ingestion accidentelle d'hydroxyde de potassium provoquera la corrosion et la perforation de l'œsophage et de l'estomac. L'exposition par inhalation à des particules ou des brouillards contenant ce composé peut causer des lésions dans le système respiratoire par brûlure des muqueuses, avec formation possible d'œdème pulmonaire dans une période de 5 à 72 heures suivant l'exposition. L'auteur souligne également qu'une exposition chronique à l'hydroxyde de potassium peut causer des ulcérations de la cavité buccale et des désordres pulmonaires et gastriques [132].

Tableau N° 3 : pH, réserve alcaline et potentiel d'irritation [168]

Substance	pH	Réserve alcaline	Classification officielle*	Classification estimée**
NaOH 1 %	13,4	1	Irritant	Irritant
NaOH 5%	14,1	5	Corrosif	Corrosif
KOH 1 %	13,3	0,7	Irritant	Irritant
KOH 5%	14,0	3,5	Corrosif	Irritant
Na ₂ CO ₃ ***	11,6	20,8	-	Irritant
Na ₂ SiO ₃	12,6	58,7	Corrosif	Corrosif
Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	12,7	29,2	Corrosif	Corrosif
Na ₃ PO ₄	12,3	20,4	-	Irritant
Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	12,6	11,9	-	Irritant
Na ₅ P ₃ O ₁₀	8,6	0	-	NC****
Na ₄ P ₂ O ₇	10,9	0,2	-	NC
K ₄ P ₂ O ₇	10,8	0,2	-	NC

* Classification obtenue à partir de tests *in vivo*

** Classification obtenue à partir des hypothèses de Young et coll.

*** Les pH pour lesquels il n'est pas fait mention de concentration sont des valeurs maximales pour les solutions des composés concernés, quelle que soit la concentration.

**** Non classable comme irritant

L'hydroxyde de sodium (NaOH, CAS : 1310-73-2) est également une base forte entièrement dissociée dans l'eau. Ce composé alcalin forme dans l'eau des solutions corrosives (à partir de 5 % d'après le tableau N° 3). Pierce rapporte qu'une solution à 5 % d'hydroxyde de sodium a produit une nécrose sévère de la peau de lapins exposés durant 4 heures. Lors d'une étude par inhalation chez le rat, l'exposition pendant 30 min. par jour, deux jours par semaine et durant 3 semaines à des brouillards d'une solution à 40 % (la dose exacte d'exposition n'est pas mentionnée) de ce composé a entraîné la mort de deux animaux sur dix. L'examen histopathologique de tous les animaux a mis en évidence, dans plusieurs zones localisées des poumons, un élargissement du septum alvéolaire, de l'emphysème ainsi qu'une ulcération bronchique. L'auteur précise que l'exposition prolongée à l'hydroxyde de sodium ou à ses solutions concentrées, peut conduire à des dermatites si l'exposition est cutanée et à l'ulcération des voies nasales en cas d'exposition par inhalation [132].

5.2.2 Les carbonates

Le carbonate de sodium (Na_2CO_3 CAS : 497-19-8) forme une poudre blanche caustique très hygroscopique. C'est une base faible dont les solutions à 1 % ont un pH de 11,5. Pierce rapporte une étude dans laquelle une solution à 50 % de carbonate de sodium dans l'eau a été appliquée sur la peau intacte et scarifiée de lapins, de cochons d'Inde et de volontaires humains. L'examen des sujets après 4, 24, et 48 heures n'a révélé aucun phénomène d'érythème ou d'œdème mais a mis en évidence une destruction des tissus aux sites scarifiés. Des rats mâles ont été exposés par inhalation à des aérosols contenant entre 10 et 70 mg/m^3 de carbonate de sodium, 2 heures par jours et 5 jours par semaine, durant 3,5 mois. Seule la concentration la plus élevée a mis en évidence une réduction significative du poids corporel des animaux et des modifications histologiques des poumons, à savoir un épaississement des parois alvéolaires, une hyperémie, une infiltration de cellules lymphoïdes et une desquamation [132].

Les effets potentiels du carbonate de sodium et du carbonate de potassium sur la reproduction ont été étudiés chez des souris gravides exposées par gavage jusqu'à 340 mg/kg aux jours 6 à 15 de la gestation. Aucun effet fœtotoxique ou tératogène n'a été mis en évidence. L'utilisation de protocoles similaires chez le rat et le lapin aux doses respectives de 245 mg/kg et 179 mg/kg de carbonate de sodium a également donné des résultats négatifs. Le bicarbonate de sodium (NaHCO_3 CAS : 144-55-8), notamment issu de la réaction partielle du carbonate de sodium en solution, n'a entraîné aucun effet sur la reproduction lorsqu'administré par gavage à des souris gravides aux jours 6 à 15 de la gestation à raison de 290 mg/kg [132].

5.2.3 Les silicates

Selon Pierce, les différents silicates possèdent des caractéristiques biologiques similaires [132]. On peut cependant distinguer les propriétés irritantes des différents sels par leur rapport $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ décrit au paragraphe 3.6.2.2. Ainsi un silicate de sodium peut être considéré corrosif si son rapport $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ sous forme solide ou en solution est inférieur à 2,4 ou 1,8 respectivement [140]. D'après ces résultats, le sesquisilicate de sodium peut donc être considéré irritant alors que le métasilicate de sodium est corrosif, ce qui est confirmé par les données du tableau N° 3. Le caractère irritant ou corrosif des silicates ne semble pas avoir été étudié chez l'homme mais Pierce cite plusieurs études qui ont montré que les détergents contenant des

métasilicates ainsi que d'autres agents alcalins étaient des irritants puissants de la peau, des yeux, et du système respiratoire [131].

Pierce rapporte des valeurs de DL_{50} par administration orale de 1280 mg/kg et 2400 mg/kg de métasilicate de sodium en solution à 10 % pour le rat et la souris respectivement. Une étude chez des rats auxquels ont été injectés par voie intrapéritonéale 300 mg (environ 850 mg/kg) d'une solution à 75 % de métasilicate le premier jour, et 200 mg (environ 570 mg/kg) les deuxième et troisième jours, a mis en évidence des lésions dans la rate et les nodules lymphatiques, l'apparition de changements mitotiques similaires à ceux causés par l'exposition aux radiations ionisantes ou l'hypoxie dans le noyau des cellules [131].

L'inhalation de poussières ou de brouillards de solutions de silicates solubles peut causer, comme on l'a vu précédemment, l'irritation des voies respiratoires supérieures, mais n'est pas soupçonnée d'entraîner le développement de la silicose car leur solubilité leur permet d'être rapidement éliminés de l'organisme [131].

5.2.4 Les phosphates

La toxicité des phosphates inorganiques a été peu explorée [131]. Il semble cependant possible de séparer ces composés en deux familles selon leurs propriétés chimiques. Ainsi, Pierce rapporte que la toxicité des orthophosphates (phosphate simple : Na_3PO_4 CAS : 7601-54-9) est probablement uniquement reliée à son alcalinité (cf. Tableau N° 3). Ainsi les orthophosphates peuvent causer une irritation cutanée des yeux et du système respiratoire comparable à celle des carbonates [131]. D'après le tableau N° 3, les phosphates complexes (pyrophosphates, hexamétaphosphates, tripolyphosphates) sont peu alcalins et ne possèdent en conséquence qu'un faible potentiel d'irritation. L'aspect toxicologique saillant de ces composés réside dans leur fort pouvoir séquestrant du calcium et leur possibilité de s'hydrolyser en orthophosphates. En effet, lors d'ingestion orale, une fraction importante des phosphates complexes va s'hydrolyser en orthophosphate pouvant résulter en une acidose métabolique³⁰. De plus si une quantité suffisante de la substance mère est absorbée dans le tractus gastro-intestinal, la chélation importante des ions calcium peut provoquer un phénomène de tétanie hypocalcique, pathologie décrite lors de l'ingestion accidentelle d'une préparation d'adoucissement de l'eau contenant des tripolyphosphates [8,5,6]. Le tableau N° 4 fournit des valeurs de DL_{50} pour quelques phosphates inorganiques.

Chez le chien, le tripolyphosphate de sodium administré par voie orale a provoqué des vomissements, probablement dus, selon le USNLM³¹, à une action irritante directe sur la muqueuse intestinale [8]. Plusieurs études chez l'animal ont également démontré que l'hexamétaphosphate de sodium, administré à forte concentration dans l'eau de boisson, perturbe le métabolisme des oligo-éléments, probablement encore une fois en raison de ses propriétés de séquestration [5]. Le USNLM rapporte enfin que lors d'une étude de six mois durant laquelle des

³⁰ acidose : Rupture du très délicat équilibre entre alcalinité et acidité du sang, plutôt par diminution de l'alcalinité que par accroissement de l'acidité. Se caractérise par des vomissements, de la somnolence, une hyperpnée, une odeur d'acétone de la respiration et la présence de corps cétoniques dans l'urine.

³¹ United States National Library of Medicine, éditeur de la base de données HSDB

rats ont été exposés par la diète, une concentration de 1,8 % en pyrophosphates n'a provoqué aucun effet délétère alors qu'une concentration de 3 % a entraîné des dommages aux reins, dont la nature et la sévérité ne sont pas précisées [6].

Tableau N° 4 : Toxicité aiguë des phosphates [8,5,7]

Composé	Espèce	Voie	DL ₅₀ (mg/kg)
Orthophosphate de sodium	rat	orale	7 400
Héxamétaphosphate de sodium	rat	orale	6 200
		orale	4 320
	souris	intraveineuse	1 300
		intrapéritonéale	870
Tripolyphosphate de sodium	souris	orale	3 020
		intrapéritonéale	940
	rat	orale	5 190
		intrapéritonéale	1 780

5.2.5 Les borates

Le borax, ou tétraborate de sodium décahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CAS : 1303-96-4), que l'on retrouve dans les préparations détergentes, fait partie des composés inorganiques du bore. La toxicité de la plupart de ces composés a été étudiée principalement sur la base des effets de l'acide borique (H_3BO_3), car une fois en solution, les composés inorganiques du bore s'ionisent en plusieurs espèces communes dont la distribution dépend principalement du pH du milieu; ainsi la plupart des composés inorganiques du bore se retrouvent dans l'organisme sous forme d'acide borique H_3BO_3 ou, plus exactement, $\text{B}(\text{OH})_3$. Dans les préparations détergentes contenant du borax, et dont le pH est de l'ordre de 9 à 10, les espèces principalement rencontrées seront $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, et $\text{B}(\text{OH})_4^-$ [35].

Les borates sont faiblement absorbés par voie cutanée chez l'animal quelle que soit l'espèce, bien que l'absorption augmente sensiblement dans le cas d'une peau endommagée. Une étude chez le rat a cependant montré jusqu'à 15 % d'absorption par cette voie lorsque de l'acide borique a été appliqué dans un gel aqueux. Chez l'humain, plusieurs études par application de solutions saturées de différentes espèces ioniques ont démontré dans tous les cas une absorption inférieure à 0,5 % de la dose d'exposition. L'absorption des composés du bore par voie gastrique a été démontrée rapide et complète, sous forme d'acide borique, chez l'humain et toutes les espèces étudiées. Une fois absorbé, l'acide borique, qui est solubilisé dans l'eau, se distribue dans tout l'organisme. Plusieurs études ayant de plus démontré une certaine accumulation dans les os. Chez l'animal comme chez l'humain l'acide borique n'est pas métabolisé et est excrété dans l'urine. La demi-vie dans le plasma est estimée à 13,4 heures chez l'humain [35,69].

Culver rapporte les mesures de toxicité aiguë suivantes pour les borates :

- DL₅₀ (Rat, voie orale) : 4500-6000 mg/kg
- DL₅₀ (Rat, voie cutanée) : > 1000 mg/kg
- CL₅₀ (Rat, inhalation 4 heures) > 2 mg/m³

Chez l'humain, un rapport concernant 784 cas d'ingestions accidentelles de doses de borates entre 10 mg et 88,8 g révèle qu'aucun décès n'est survenu et que 88 % des cas étaient asymptomatiques, les symptômes observés chez les autres comprenant nausées, inconfort gastrique, excitation, convulsion, dépression et choc vasculaire [69].

Selon Hubbard, les borates ne possèdent qu'un très faible potentiel d'irritation cutané, probablement dû à une faible réserve alcaline, malgré des pH de solution pouvant atteindre 10 [69].

L'aspect critique de la toxicité des borates concerne leurs effets potentiels sur la fertilité et le développement. Ainsi chez plusieurs espèces l'exposition à de fortes doses de borates a provoqué des effets délétères sur la fertilité des mâles, les testicules et sur le développement des embryons. Ces effets ont été reproduits dans de multiples études et chez plusieurs espèces, à savoir le rat, la souris, le lapin (effets sur le développement uniquement) et le chien (effets sur le système reproducteur uniquement). Le tableau N° 5 résume les valeurs de NOAEL et LOAEL déterminées par administration orale pour ces effets pour plusieurs espèces.

Les études étaient réalisées par exposition chronique pour les effets sur la fertilité et par exposition durant la période de gestation pour les études sur le développement. Culver rapporte trois études épidémiologiques qui ne permettent pas de se prononcer sur les effets des borates chez l'homme, principalement du fait de la faiblesse des niveaux d'exposition, ou encore à cause de la difficulté de mesure des effets potentiels [35].

Tableau N° 5 : Effets des borates sur la reproduction et le développement [69]

Espèce	NOAEL (mg B/kg)*	LOAEL (mg B/kg)*	Effet observé au LOAEL
Rat	17,5	26	inhibition réversible modérée de la spermatogénèse
Souris	27	111	Fertilité réduite
Chien	8,8	29,8	Atrophie des testicules
Rat	9,6	13,6	Réduction du poids fœtal, modifications mineures du squelette
Souris	43	79	Toxicité maternelle**, réduction du poids fœtal, modifications mineures du squelette
Lapin	21,8	43,5	Toxicité maternelle**, réduction du poids fœtal, résorptions, défaut du système vasculaire

* valeur exprimée en masse de bore équivalente

** Toxicité maternelle définie par une diminution du poids corporel et augmentation de la masse relative des reins et du foie

Finalement, Culver rapporte que l'acide borique a été assigné au groupe E de la classification sur les produits cancérigènes de l'Agence américaine de protection de l'environnement (EPA), c'est-à-dire « démontrant des preuves de non cancérigénicité ».

5.3 Toxicologie des agents séquestrants

5.3.1 L'EDTA

L'éthylènediaminetétraacétate de sodium ($C_{10}H_{12}N_2O_8 \cdot 4Na$, CAS : 64-02-8) est un solide soluble dans l'eau dont les solutions saturées et à 1 % ont un pH de 12,4 et 11,3 respectivement. Les voies d'exposition à l'EDTA sont principalement l'ingestion et l'inhalation d'aérosols [142]. L'EDTA est considérée comme une matière corrosive en vertu du SIMDUT [142]. Une solution de concentration inférieure à 1,8 % ne provoquera dans la plupart des cas, lors d'une exposition oculaire, qu'une sensation de picotement et un chémosis temporaire, alors que des solutions plus concentrées peuvent entraîner un œdème stromal. L'EDTA n'est pas absorbé par voie cutanée et est peu absorbé dans le tractus gastro-intestinal. Une étude par injection intraveineuse a démontré pour ce composé une élimination rapide dans l'urine [10]. Le répertoire toxicologique de la CSST rapporte une valeur de DL_{50} par voie orale chez le rat supérieure à 2000 mg/kg. Selon cet organisme, aucune donnée n'est disponible sur les propriétés cancérogènes de l'EDTA, et les données sur la reprotoxicité ne permettent pas de porter de jugement [142]. Les études menées pour explorer les effets de l'EDTA sur le système reproducteur et le développement ont montré des résultats variables et parfois contradictoires. Ainsi des effets de fœtotoxicité et de tératogenèse ont été observés dans certaines études, toujours à des doses supérieures à 500 mg/kg et toxiques pour la mère. À l'inverse, à titre d'illustration, Schardein et coll. n'ont observé aucun effet sur la reproduction lors de l'administration par gavage de 1000 mg/kg d'EDTA à des groupes de 20 rats femelles aux jours 7 à 14 de la gestation, sinon une forte toxicité maternelle [149]. Kimmel attribue les différences observées dans les effets de l'EDTA à plusieurs facteurs variant entre les études : l'absorption dans l'organisme, les interactions avec les métaux potentiellement présents de façon concomitante et le stress des animaux relié à l'administration (diète ou intubation). L'auteur précise que les effets reprotoxiques observés sont probablement dus aux interactions entre l'EDTA et le zinc, le développement des fœtus étant rapidement altéré en cas de carence même minime de ce métal [88].

5.3.2 Le NTA

Le nitriloacétate de trisodium ($Na_3C_6H_6NO_6$, CAS : 5064-31-3) forme un composé solide blanc poudreux ou en cristaux, soluble dans l'eau. C'est une substance corrosive dont les solutions concentrées sont irritantes pour la peau, les yeux et le système respiratoire. Les voies d'exposition au NTA sont principalement l'ingestion et l'inhalation d'aérosols ou de brouillards. Le NTA est absorbé par voie gastro-intestinale et dans les poumons chez les mammifères mais il n'est pas métabolisé et est rapidement excrété dans l'urine par filtration glomérulaire [74]. En ce qui concerne la toxicité aiguë du NTA, Lewis rapporte des valeurs de DL_{50} chez le rat de 1100 mg/kg par voie orale et 254 mg/kg par voie intrapéritonéale, et de 750 mg/kg chez le singe par administration orale [100]. Administré oralement, le NTA a provoqué à partir de doses d'environ 40 mg/kg/jour des effets chroniques néphrotoxiques chez les rats et les souris, dont le mécanisme semble être une accumulation de l'ion divalent zinc dans les reins, due aux propriétés chélatantes du NTA [73]. Sur la base d'études *in vitro* et *in vivo*, les experts du CIRC concluent que le NTA n'entraîne pas d'effets délétères sur le développement chez le rat, le lapin et la souris [74]. De la même façon le NTA n'a pas démontré de potentiel mutagène dans plusieurs

tests *in vivo* et *in vitro*. Le CIRC considère néanmoins ce composé comme une substance cancérigène possible (groupe 2B) sur la base de d'études de cancérigénicité animale, notamment pour la vessie, les reins et l'urètre [74].

5.3.3 Le gluconate de sodium

Peu d'informations toxicologiques ont été trouvées concernant le gluconate de sodium ($C_6H_{11}O_7Na$, CAS : 527-07-1), solide blanc granuleux ou cristallin très soluble dans l'eau, si ce n'est qu'il semble posséder une très faible toxicité aiguë et est fréquemment utilisé, en dehors des préparations détergentes, comme additif alimentaire et composant de préparations pharmaceutiques et cosmétiques (les dentifrices notamment) [100]. À titre d'illustration, Lewis rapporte une valeur de la plus faible dose ayant entraîné une réponse toxique chez le lapin par voie intraveineuse de 7 630 mg/kg [100].

5.4 Toxicologie des agents anticorrosion

5.4.1 Les éthanolamines

La monoéthanolamine (MEA, CAS : 141-43-5) et la triéthanolamine (TEA, CAS : 102-71-6) sont spécifiquement présentes dans les préparations détergentes pour leurs propriétés anticorrosion, alors que la diéthanolamine (DEA, CAS : 111-42-2) peut également s'y retrouver lorsque les tensioactifs de type alkanolamide sont utilisés (cf. § 3.6.1.4). Les données disponibles sur la toxicité des éthanolamines proviennent principalement d'études en relation avec leur utilisation majoritaire dans les fluides de coupe, qui est également l'utilisation donnant lieu aux plus fortes expositions.

Knaak et coll. rapportent que la voie d'exposition principale à ces trois composés, qui forment des liquides visqueux, est la voie cutanée, avec une possibilité d'exposition par inhalation aux aérosols les contenant. Ainsi, des taux de transfert à travers la peau de rats de $2,9 \cdot 10^{-3}$, $4,36 \cdot 10^{-3}$ et $18 \cdot 10^{-3}$ cm/hr sont rapportés pour la MEA, la DEA et la TEA respectivement en solution dans l'eau. Ces trois éthanolamines forment dans l'eau des solutions de pH entre 9 et 11 et sont irritantes pour la peau, les yeux et le système respiratoire, la monoéthanolamine possédant le plus fort potentiel irritant, suivie par la diéthanolamine puis la triéthanolamine [90]. Le CIRC rapporte que des solutions contenant moins de 5 % de TEA ne provoqueront pas d'irritation cutanée chez l'humain [76]. On a également démontré que la DEA et la TEA sont allergènes suite à des tests épicutanés conduits sur des personnes atteintes de dermatites ou de réactions bronchiques et exposées à des fluides de coupe ou des produits cosmétiques les contenant [75,76]. À ce sujet, Savonius et coll. rapportent trois cas d'asthme professionnel attribués, au moyen de tests épicutanés et en chambre d'inhalation, à la triéthanolamine présente dans un fluide de coupe pour deux d'entre eux et à la monoéthanolamine présente dans un détergent pour le troisième [148].

Knaak et coll. rapportent des valeurs de DL_{50} chez le rat par voie orale de 2,74, 1,82, et 2,34 g/kg pour la MEA, la DEA, et la TEA respectivement. La MEA est présente dans la nature comme base azotée des phospholipides, qui sont des constituants essentiels des membranes biologiques. Dans l'organisme ce composé est en partie méthylé pour former la choline qui est une autre base

azotée importante des phospholipides et également une vitamine essentielle. Les auteurs rapportent un LOAEL subchronique chez le rat par ingestion de 640 mg/kg/jour dont les effets mis en évidence étaient une modification du poids des reins et du foie. La DEA n'est pas métabolisée ou éliminée dans les reins ou le foie et, à forte dose, elle se substitue à la MEA dans les phospholipides et peut également subir une méthylation. Une étude chronique chez le rat par ingestion de 90 mg/kg/jour a révélé des changements dégénératifs dans les cellules épithéliales des tubules rénaux ainsi que la présence de dégénérescences graisseuses dans le foie, probablement dues, selon les auteurs, à des altérations structurelles et fonctionnelles des membranes biologiques. La TEA n'est pas métabolisée dans le foie ni incorporée aux phospholipides mais est éliminée rapidement dans l'urine. L'administration orale chronique de TEA à des rats à raison de 525 à 1100 mg/kg/jour n'a provoqué qu'une réduction du poids corporel et des reins, correspondant selon les auteurs à une accélération des néphropathies chroniques, communes chez les rats âgés [90].

Selon Knaak et coll., les données disponibles sur les effets potentiels des éthanolamines sur la reproduction suggèrent que ces trois composés ne possèdent pas d'effet tératogène ou embryotoxique. Les auteurs précisent que l'exposition d'animaux à la DEA a révélé une certaine toxicité pour l'embryon mais seulement à des doses toxiques pour la mère [90]. Le CIRC range la diéthanolamine et la triéthanolamine dans le groupe 3 de leur classification sur les substances cancérigènes, c'est-à-dire non classables quant à leur cancérigénicité chez l'humain [75,76].

Un aspect important de la toxicologie des éthanolamines est la possibilité, dans le cas de la diéthanolamine et de la triéthanolamine de réagir avec des agents de nitrosation (notamment les oxydes d'azote et les nitrites) en solution ou dans l'organisme pour former la N-nitrosodiéthanolamine, considérée cancérigène possible chez l'homme (groupe 2B) par le CIRC sur la base de preuves suffisantes chez l'animal. Le CIRC rapporte à ce sujet que la N-nitrosodiéthanolamine est principalement formée par l'action des nitrites sur les éthanolamines et peut être absorbée dans l'organisme lors d'exposition par inhalation ou par contact cutané avec des produits contaminés [77]. À titre d'illustration, selon Lijinsky des concentrations de N-nitrosodiéthanolamine atteignant 3 % ont été rapportées dans des fluides de coupe contenant des éthanolamines et des nitrites. Des concentrations plus faibles ont également été mesurées dans des préparations de pesticides, des cosmétiques, des détergents ainsi que dans le tabac et la fumée de cigarette [101]. Knaak et coll. rapportent également que des concentrations de N-nitrosodiéthanolamine entre < 1 ng/g et 48 000 µg/g ont été mesurées dans des produits cosmétiques comprenant des tensioactifs de type alkanolamide. Ces derniers contiennent le plus souvent environ 5 % de diéthanolamine libre (cette teneur peut atteindre 30 % dans certains cas) [90].

5.4.2 Le nitrite de sodium

Le nitrite de sodium (NaNO_2 , CAS : 7632-00-0) forme un cristal blanc ou jaunâtre soluble dans l'eau également utilisé comme conservateur et agent de fixation des colorants dans l'alimentation; il est également présent en faible quantité de façon endogène dans l'organisme. Ce composé forme dans l'eau des solutions dont le pH se situe aux alentours de 9 et qui ne possèdent pas de potentiel d'irritation d'après les données disponibles chez le lapin [9]. La voie d'exposition au nitrite de sodium en milieu de travail est l'inhalation d'aérosols ou de brouillards le contenant. Vittozzi rapporte que les nitrites sont rapidement absorbés dans l'intestin grêle et sont distribués

dans tout l'organisme avant d'être excrétés dans l'urine [161]. Le nitrite de sodium possède une toxicité aiguë élevée chez l'animal puisque ses valeurs de DL_{50} par voie orale rapportées sont de 85 à 180, 186, et 214 mg/kg chez le rat, le lapin et la souris respectivement. Une CL_{50} 4 hrs de 5,5 mg/m³ chez le rat est également rapportée [141]. Ce composé est considéré comme un poison par ingestion chez l'humain, les symptômes d'une exposition aiguë comprenant des nausées, une réduction de la pression sanguine, une dilatation veineuse ou artérielle, des changements de l'activité motrice ainsi que le coma. Ces symptômes découlent, selon Vittozzi, de la méthémoglobinémie causée par la réaction entre les nitrites et l'hémoglobine dans le sang. Vittozzi rapporte à ce sujet que la dose journalière acceptable de nitrite de sodium basée sur les effets méthémoglobinémiants, est de 0,1 mg [161]. Une étude sur trois générations est rapportée dans laquelle aucun effet chronique, cancérigène ou tératogène n'a été mis en évidence suite à l'administration à des rats dans l'eau de boisson de 100 mg/kg/jour de nitrite de sodium [9]. Cependant le nitrite de sodium est soupçonné de causer des effets délétères sur le développement [151]. À ce sujet, Frazier et Hage rapportent que le nitrite de sodium a démontré des effets abortifs chez plusieurs espèces. En particulier les auteurs rapportent que l'administration sous-cutanée durant la gestation de 60 mg/kg/jour de nitrite de sodium à des cochons d'Inde femelles a provoqué la mort des embryons, probablement due à l'hypoxie reliée à la méthémoglobinémie causée par ce composé; la dose de 70 mg/kg/j était létale pour les mères. Selon Frazier et Hage, les études disponibles permettent de conclure à l'absence d'effet tératogène relié au nitrite de sodium [52]. Vittozzi rapporte enfin qu'il n'existe pas de preuve d'une activité cancérigène des nitrites mais que ces composés se sont révélés mutagènes dans plusieurs tests *in vitro* [161].

5.5 Toxicologie des solvants

5.5.1 Le d-limonène [21]

Le d-limonène (CAS : 5989-27-5) est un hydrocarbure liquide, combustible, à l'odeur citronnée. C'est un sous-produit de l'industrie des agrumes. Il est peu volatil et est pratiquement insoluble dans l'eau, ce qui nécessite l'utilisation de substances hydrotropes pour son incorporation dans les préparations détergentes. La toxicité du d-limonène a été revue récemment en détail par Bégin et Gérin [21]. Ainsi, le d-limonène est une substance irritante pour la peau et les yeux et semble posséder un certain potentiel allergisant attribuable à ses produits d'autoxydation à l'air libre; il est d'ailleurs le plus souvent vendu en présence d'une faible proportion d'antioxydant. La toxicocinétique du d-limonène a été étudiée chez l'humain et révèle que ce composé est facilement absorbé par les poumons et le tractus gastro-intestinal et peu absorbé par voie cutanée. Il semble faciliter le passage percutané de certaines substances médicamenteuses. Le d-limonène est rapidement métabolisé et excrété dans l'urine chez l'humain. Sa toxicité aiguë est faible puisque les valeurs de DL_{50} par voie orale chez le rat et la souris et par voie cutanée chez le lapin sont supérieures à 5 g/kg. Par voie intrapéritonéale, les auteurs rapportent des valeurs de DL_{50} de 1,3 g/kg chez la souris et environ 4 g/kg chez le rat, de même qu'une valeur de 100 mg/kg par voie intraveineuse chez le rat. Chez l'humain l'exposition par inhalation durant deux heures à des concentrations atteignant 450 mg/m³ n'a permis de mettre en évidence aucun effet significatif. Les effets hépatiques à long terme du d-limonène chez la souris ont servi à l'établissement de la recommandation de l'AIHA (« American Industrial Hygiene Association ») pour la valeur limite d'exposition sur 8 heures (166 mg/m³), sur la base d'un NOAEL observé de

250 mg/kg/j chez la souris. Ce composé n'est pas mutagène, tératogène ou fœtotoxique chez le rat, la souris et le lapin. Finalement, le d-limonène exerce une activité cancérogène chez le rat mais par un mécanisme épigénétique sans équivalent chez l'humain.

5.5.2 Les éthers de glycol [72]

Les éthers de glycol sont des solvants peu volatils et amphiphiles, c'est-à-dire à la fois solubles dans l'eau et dans les graisses, qui sont aujourd'hui largement répandus dans l'industrie. On peut les diviser en deux familles principales :

- les éthers de glycol dérivés de l'éthylène glycol, de formule semi-développée $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$, avec $n=1, 2$, ou 3 pour les éthers dérivés de l'éthylène glycol, du diéthylène glycol et du triéthylène glycol respectivement. Cette famille comprend également les esters correspondants, de formule $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CO-R'$. Les composés dérivés de l'éthylène glycol et leurs acétates ont été les premiers utilisés et conservent encore aujourd'hui une grande part du marché. À titre d'exemple, le 2-butoxyéthanol, ou éthylène glycol n-butyl éther, est un éther de glycol dérivé de l'éthylène glycol souvent utilisé dans les préparations détergentes industrielles.
- les éthers de glycol dérivés du propylène glycol, de formule semi-développée $R-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-H$, avec $n=1, 2$, ou 3 pour les éthers dérivés du propylène glycol, du dipropylène glycol et du tripropylène glycol respectivement. Cette famille comprend également les esters correspondants, de formule $R-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-CO-R'$. Dans ces formules la fonction alcool est secondaire. Il est à souligner que les composés dérivés du propylène glycol et dont la fonction alcool est primaire sont également utilisés. Les éthers de glycol dérivés du propylène glycol tendent aujourd'hui à remplacer les composés dérivés de l'éthylène glycol notamment à cause de leur toxicité plus faible.

La plupart des éthers de glycols sont facilement absorbés par voie cutanée, orale et pulmonaire, l'absorption étant favorisée par la dilution des composés dans l'eau, les alcools ou d'autres solvants organiques. On peut distinguer deux voies métaboliques principales suivant la nature chimique des composés :

- Les éthers de glycol dérivés de l'éthylène glycol et ceux dérivés du propylène glycol dont la fonction alcool est primaire subissent une attaque enzymatique sur leur fonction alcool qui va se transformer de façon successive (les proportions et les vitesses de formation des différents métabolites variant en fonction des structures chimiques) en terminaison aldéhyde puis carboxylique, donnant ainsi lieu à la formation d'alkoxyacétaldéhydes et d'acides alkoxyacétiques. Les métabolites de type aldéhyde ont une durée de vie très brève dans l'organisme, alors que les acides carboxyacétiques produits peuvent être dosés dans l'urine durant plusieurs jours.
- Les éthers de glycol dérivés du propylène glycol possédant une fonction alcool secondaire subissent dans l'organisme une désalkylation pour redonner le propylène glycol qui est ensuite métabolisé en dioxyde de carbone par oxydations successives.

Dans le cas des éthers esters de glycol, les voies métaboliques sont similaires puisque ces esters sont rapidement hydrolysés dans l'organisme pour redonner les éthers de glycol correspondants.

Comme la plupart des solvants les éthers de glycol sont des irritants cutanés, oculaires et des voies respiratoires. Ce potentiel varie évidemment en fonction des différents composés considérés. Les auteurs soulignent que bien que certains éthers de glycol ne possèdent pas de potentiel d'irritation aigu, tous sont susceptibles de causer des dermatites de contact en cas d'exposition prolongée. Bien que peu de produits aient été évalués, les éthers de glycol n'ont pas démontré d'effet allergène d'après les études disponibles.

Suivant les espèces et les voies d'administration (orale ou cutanée), les valeurs de DL₅₀ des éthers de glycol varient de quelques centaines à quelques milliers de mg/kg de poids corporel et sont les plus élevées pour les composés dérivés du propylène glycol. À titre d'illustration la DL₅₀ de l'éthylène glycol butyl-éther par voie orale chez le lapin est de 320 mg/kg alors que celle du 2-propylène glycol méthyl-éther est, pour la même voie et chez la même espèce, de 5700 mg/kg. Les effets aigus observés comprennent la dépression du système nerveux central, une atteinte tubulaire rénale, ainsi qu'une hémolyse. Chez l'homme quelques cas d'ingestion accidentelle ayant donné lieu à une dépression du système nerveux central, une acidose métabolique et une néphropathie tubulaire sont rapportés.

Les effets systémiques critiques des éthers de glycol chez l'animal sont de nature hémolytique ainsi que des effets sur la fertilité et le développement. La sévérité de ces effets est variable en fonction des composés et il est possible de dégager une tendance selon laquelle les effets délétères diminuent lorsque l'on passe des composés dérivés de l'éthylène glycol à ceux dérivés du propylène glycol, et lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. Le tableau N° 6 présente les échelles de doses sans effet observées pour l'hémolyse, les effets sur le développement et sur la fertilité, pour les différentes espèces et les divers composés, par voie orale.

Seuls les éthers de glycol dérivés du propylène glycol dont la fonction alcool est secondaire ne sont pas soupçonnés d'exercer des effets sur le système reproducteur ou le développement, ce qui est en accord avec leur voie métabolique distincte. Chez l'homme, deux études ont mis en évidence des leucopénies et de l'anémie associées à l'exposition en milieu de travail à trois éthers de glycol dérivés de l'éthylène glycol. De la même façon, plusieurs études épidémiologiques suggèrent fortement l'existence d'une relation causale entre l'exposition à certains éthers de glycol et l'infertilité masculine, et de façon plus mitigée avec l'infertilité féminine. Des augmentations de risque d'avortement spontané et de malformation seraient également attribuables à l'exposition aux éthers de glycol, mais de façon moins convaincante que dans le cas des effets précédents.

Tableau N° 6 : Doses sans effets des éthers de glycol en fonction de la nature des effets systémiques [72]

Type d'effet	Échelle de NOEAL (mg/kg/jour)
Hémolyse	129 – 500
Atteinte testiculaire	12 – 2 000
Effets tératogènes	50 – 1 000
Toxicité fœtale (LOAEL)	60 – 2 500

À l'exception des composés dérivés du propylène glycol et de fonction alcool secondaire, et bien que tous les composés connus n'aient pas été testés, il est possible de considérer les éthers de glycol comme possédant un potentiel génotoxique *in vivo* et *in vitro*, d'intensité variable suivant le composé. Seul un éther de glycol, l'éthylène glycol butyl-éther ou butoxyéthanol, a démontré des propriétés cancérogènes chez la souris. Finalement, les études épidémiologiques portant sur le potentiel cancérogène des éthers de glycol ne permettent pas de tirer de conclusion à ce sujet.

5.6 Toxicologie du xylènesulfonate de sodium

Le xylène sulfonate de sodium ($(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3^-\text{Na}^+$, CAS : 1300-72-7) forme un composé solide dont la toxicité aiguë est faible et qui, une fois absorbé dans l'organisme, se distribue dans tous les tissus et est excrété rapidement. La capacité de cette substance à pénétrer l'organisme par les différentes voies d'exposition, ainsi que ses voies métaboliques et d'excrétion, n'ont pas été étudiées [11]. Les données toxicologiques disponibles sur les effets à long terme du xylènesulfonate de sodium proviennent des études sur son potentiel cancérogène réalisées par le National toxicology program américain (NTP) [121]. Ainsi, les études sur 17 jours par exposition cutanée chez le rat et la souris à des doses atteignant 800 mg/kg/jour et 2000 mg/kg/jour respectivement, n'ont mis en évidence aucun effet délétère attribuable au composé. De la même façon, l'exposition quotidienne par voie cutanée durant 14 semaines chez le rat et la souris à des doses de 6 à 800 mg/kg/jour et de 17 à 1630 mg/kg/jour respectivement n'a révélé aucun effet significatif, excepté, chez le rat mâle et chez les souris mâles et femelles, une hyperplasie de l'épiderme au site d'application pour les doses les plus importantes. Des doses de xylènesulfonate de sodium de 60 à 240 mg/kg/jour chez les rats et de 182 à 727 mg/kg/jour administrées par voie cutanée durant 2 ans n'ont provoqué aucun effet clinique ni aucune activité cancérogène reliés à l'exposition à ce composé. Dans les études citées précédemment le xylènesulfonate de sodium était administré dissout dans des solutions d'éthanol à 50 %. Cette substance a donné des résultats négatifs dans le test d'Ames pour 5 souches de *Salmonella Typhimurium* avec et sans induction microsomale S9. En revanche un test de mutation dans des cellules de lymphome de souris s'est révélé positif en présence d'induction S9 mais négatif en son absence. Lors de tests cytogénétiques dans des cellules d'ovaire de hamster chinois, une perturbation de l'appariement et de la ségrégation des chromosomes homologues a été mise en évidence uniquement en l'absence d'induction microsomale et aucune augmentation des aberrations chromosomiques n'a été observée. Aucune étude ne semble disponible sur les effets éventuels du xylènesulfonate de sodium sur la reproduction et le développement [121].

6.0 EFFETS ENVIRONNEMENTAUX DES NETTOYANTS AQUEUX

6.1 Introduction

Comme on l'a vu au chapitre 3.0, le processus de nettoyage représente un ensemble d'interactions complexes entre le substrat, les salissures liquides ou solides, la solution détergente et l'appareillage, qui fournit au système de l'énergie sous forme thermique ou mécanique. Ce processus, de façon continue ou lors de changements de solution nettoyante, génère des effluents potentiellement nuisibles pour l'environnement. Ces effluents sont essentiellement de nature aqueuse, mais on peut retrouver des déchets solides ou encore des émissions de vapeurs dans certains systèmes. Bien que fortement variables, les caractéristiques des effluents aqueux

comprennent en général un excès d'énergie thermique, une certaine alcalinité causée par les agents de pH, une concentration plus ou moins élevée en tensioactifs libres ou liés à des salissures ainsi qu'une quantité importante de salissures de différentes natures, sous forme dissoute ou en suspension. On retrouve également en faible concentration dans ces effluents les divers additifs présents dans la préparation nettoiyante utilisée. Certains métaux lourds peuvent aussi contaminer les effluents suite à l'abrasion de particules métalliques du substrat lors du nettoyage [117,116,146]. Les différents traitements à appliquer pour minimiser l'impact environnemental des effluents de nettoyage aqueux varient en fonction du type de contamination de ces effluents, qui dépend de la nature du substrat, de la préparation et de l'équipement employé. Ces aspects seront abordés de façon succincte dans le chapitre suivant. Le présent chapitre vise à décrire les effets potentiels sur l'environnement des différents constituants des préparations de nettoyeurs aqueux. Là encore il serait vain de chercher à décrire les propriétés de toutes les substances susceptibles d'entrer dans la composition des nettoyeurs aqueux; l'accent a donc été mis sur les tensioactifs et les agents de pH, qui sont les constituants majeurs des nettoyeurs aqueux, ainsi que sur certains additifs spécifiques largement utilisés.

6.2 Effets environnementaux des tensioactifs

La plupart des tensioactifs utilisés dans les détergents sont aujourd'hui considérés ubiquistes dans l'environnement [1]. En effet, l'usage intensif de ces composés depuis de nombreuses années dans les détergents industriels et domestiques (particulièrement les lessives) et leur déversement dans les systèmes publics de traitement des eaux usées, dont les technologies se sont parfois révélées inadaptées, ont permis l'entrée des tensioactifs dans l'environnement de façon globale. Il faut ici souligner que le nettoyage aqueux tel que décrit dans la présente monographie ne représente qu'une faible fraction de la quantité de tensioactifs utilisée aujourd'hui dans les détergents. Sa participation à l'entrée des tensioactifs dans l'environnement est sans doute mineure [1].

6.2.1 Devenir environnemental

Les tensioactifs étant très faiblement volatils, leur émission à partir des procédés de nettoyage aqueux est limitée à la décharge des solutions de nettoyage ou de rinçage usagées. Ainsi, l'entrée des tensioactifs dans l'environnement s'effectue majoritairement par les effluents de station d'épuration, de façon plus ou moins importante suivant les technologies employées. La contamination peut également avoir lieu lors de la décharge directe d'effluents de nettoyage dans les cours d'eau ou lors de l'épandage des boues de station d'épuration [80,150].

Selon les experts du Programme international sur la sécurité chimique, les tensioactifs anioniques alkylbenzènesulfonates linaires, alkylsulfates et oléfinesulfonates, se répartissent dans l'environnement principalement dans l'eau et les sédiments avec une demi-vie variant entre 2 et 10 jours [80]. De plus, la demi-vie de ces composés chez les principales espèces aquatiques étant également de quelques jours, il n'y a pas de bioaccumulation. Les tensioactifs non ioniques ont, de façon générale, un comportement similaire dans l'environnement, bien que leur présence dans les sédiments puisse être plus importante dans le cas des composés les plus lipophiles (composés faiblement éthoxylés) [18,154]. Talmage indique que les alcools éthoxylés possèdent des coefficients de bioconcentration dépassant plusieurs centaines d'unités chez le poisson, mais que

leur élimination rapide (demi-vie de l'ordre de 30 heures) rend improbable tout phénomène de bioaccumulation. Les métabolites de certains alkylphénols éthoxylés (notamment le nonylphénol) semblent moins facilement éliminés dans les organismes aquatiques ; des concentrations atteignant plusieurs mg/kg ont été mesurées chez le poisson.

6.2.2 Niveaux mesurés

Parmi la multitude de familles de tensioactifs existantes, très peu ont été mesurées dans l'environnement. Il s'agit principalement des composés les plus anciens et les plus fabriqués, ou encore de ceux qui semblent peu dégradés ou se sont révélés particulièrement toxiques dans les tests d'écotoxicité. Les méthodes d'analyse sont d'ailleurs assez peu développées et, le plus souvent, les tensioactifs anioniques sont dosés de façon non spécifique par réaction avec le bleu de méthylène et analyse colorimétrique (méthode MBAS). Les tensioactifs non ioniques réagissent avec le bismuth (méthode BiAS), après passage dans des résines successivement anionique et cationique [80].

Les alkylbenzènesulfonates linéaire (LAS), les tensioactifs historiquement les plus utilisés bien que leur usage diminue de nos jours, ont été mesurés au moyen de méthodes spécifiques dans tous les compartiments de l'écosystème dans lesquels ils sont susceptibles de se retrouver. Ainsi, dans les zones industrialisées, on retrouve entre 1 et 10 mg/L de LAS dans les eaux usées en amont des stations d'épuration. Les concentrations diminuent à des niveaux entre 0,05 et 0,6 mg/L en aval des stations, en fonction des types de traitement effectués. Les teneurs mesurées dans les cours d'eau soumis au déversement d'égouts sont de l'ordre de 0,01 mg/L alors qu'on ne retrouve qu'entre 1 et 2 µg/L dans les eaux maritimes éloignées du rivage [80]. Les concentrations en LAS dans les sédiments de cours d'eau sont de l'ordre de 10 mg/kg alors qu'elles peuvent atteindre 10 g/kg dans les boues d'égout. D'après les experts du Programme international sur la sécurité chimique, les données disponibles sur les concentrations environnementales de LAS sont suffisantes pour conclure à l'absence d'une progression de la contamination aujourd'hui. Cependant, les auteurs indiquent l'existence d'un équilibre entrée / élimination plutôt qu'une diminution des concentrations environnementales [80]. En ce qui concerne les alkylsulfates les données sont beaucoup plus limitées. Ces composés ont été retrouvés dans les effluents de stations d'épuration en concentrations variant entre 0,005 et 0,1 mg/L, alors qu'elle variaient entre 0,01 et 0,7 mg/L à l'entrée des stations. Les alkylsulfates n'ont pas été détectés (concentration inférieure à 0,005 mg/L) dans des eaux de surface recevant des effluents de station d'épuration. Les seules données retrouvées quant à la contamination aquatique par les oléfinesulfonates concernent une rivière japonaise dans laquelle ces composés ont été retrouvés en concentration inférieure à 2 µg/L [80]. Fendinger et coll. rapportent que le dosage des alkyléthersulfates dans des échantillons d'eau de rivière a révélé des teneurs inférieures à 10 µg/L [47]. Ces composés, dosés en amont et dans les effluents de 7 stations d'épuration aux Pays-Bas, étaient présents en concentration variant entre 1,2 et 6 mg/L et entre 3 et 12 µg/L respectivement [1]. Des composés de type sulfosuccinate ont été détectés de façon qualitative dans les eaux de la baie de Cadix en Espagne, à la sortie d'une station d'épuration [147]. Les tensioactifs non ioniques ont été dosés dans différents milieux aquatiques principalement au moyen de méthodes non spécifiques. Ils ont ainsi été mesurés dans des eaux usées à des concentrations variant entre 0,008 et 2,7 mg/L et dans l'eau de nombreuses rivières à des teneurs comprises entre 0,004 et 0,8 mg/L [42,154]. Shöberl et Scholtz rapportent que les teneurs en

alkylpolyglucosides, à partir d'un modèle basé sur la production annuelle allemande, sont estimées être dans ce pays de l'ordre de 16 µg/L dans les effluents de station d'épuration. Elles sont évaluées à environ 1,6 µg/L dans les eaux de surface en général [150]. Une attention particulière est portée dans la littérature scientifique aux nonylphénols éthoxylés et leurs principaux produits de dégradation (le nonylphénol (NP) et les nonylphénols mono- et di-éthoxylés (NPE₁ et NPE₂)) qui ne sont que partiellement dégradés dans l'environnement et sont suspectés d'agir comme perturbateurs endocriniens. Le tableau N° 7 présente les concentrations de ces composés mesurées dans différents milieux.

Tableau N° 7 : Teneurs en nonylphénols éthoxylés et leurs métabolites mesurées dans l'environnement [154]

	Rivières en Suisse *	Rivières aux États-Unis*	Modélisation dans deux rivières étasuniennes**	Sédiments
NPE	-	17 µg/L		-
NP	1,8 µg/L	-	10 µg/L	3 mg/kg
NPE1	20 µg/L	-	10 µg/L	-
NPE2	21 µg/L	-	10 µg/L	-

* Les concentrations correspondantes à la sortie de stations d'épuration se déversant dans ces rivières sont estimées être dix fois plus importantes

** Le modèle a été élaboré à partir de données limitées concernant le niveau de contamination des effluents de stations d'épuration se déversant dans ces rivières

6.2.3 Biodégradation des tensioactifs

Comme le soulignent Fendinger et coll., la voie d'entrée des tensioactifs dans l'environnement par le biais des effluents aqueux implique que leur élimination sera majoritairement réalisée par dégradation biologique, soit dans les stations d'épuration, soit dans l'environnement général (plus particulièrement les cours d'eau) [47]. La biodégradation des tensioactifs a donc été très étudiée, en partie suite à l'apparition durant les années 80 de phénomènes de mousse dans certains cours d'eau. Ces phénomènes étaient principalement dus à l'accumulation d'alkylbenzènesulfonates ramifiés, qui se sont révélés peu biodégradables et dont l'utilisation a été bannie par la suite [83].

Comme on l'a vu au § 5.5.1.3, les caractéristiques physico-chimiques des tensioactifs leur permettent d'agir sur les membranes biologiques, par modification de la perméabilité ou destruction de la membrane, en fonction des molécules et des concentrations mises en jeu. Cette activité s'exerce également sur les membranes des bactéries. Ainsi la plupart des tensioactifs se révèlent toxiques pour la biocénose des boues activées de station d'épuration lorsque leur concentration dépasse 40 mg/L. Certaines souches de bactéries, en particulier les espèces Gram-négatives, sont plus résistantes aux effets des tensioactifs et supportent des concentrations atteignant 5 g/L [150]. La biodégradation de composés organiques en général, dans l'environnement ou les stations d'épuration, dépend de nombreux facteurs externes comme la température (l'activité biologique diminue à faible température), la concentration des agents de digestion et leur affinité pour le substrat, les caractéristiques physico-chimiques du milieu, ou

encore, tel qu'évoqué précédemment, l'éventuelle toxicité du composé en question à l'égard des bactéries. Selon Swischer, deux facteurs spécifiques aux tensioactifs ont été validés comme influant sur le caractère biodégradable ou non d'un composé : la structure du groupement hydrophobe (la ramification de la partie hydrophobe est un déterminant très important de l'inhibition de la biodégradation) et, dans une moindre mesure, la nature du groupement hydrophile (par exemple, dans le cas des tensioactifs éthoxylés, la biodégradation est améliorée dans le cas de longues chaînes polyoxyéthyléniques) [153]. Il est également important dans le cas des tensioactifs de distinguer la dégradation primaire de la dégradation ultime. La dégradation primaire constitue la perte d'activité chimique des tensioactifs, c'est-à-dire la perte de leur caractère amphiphile. Cela correspond en général avec une forte diminution de leur toxicité pour la faune et la flore. La dégradation primaire ne garantit cependant pas l'absence de persistance dans l'environnement de métabolites intermédiaires du composé d'origine. La biodégradation ultime, ou secondaire, correspond à la minéralisation complète des composés [47].

6.2.3.1 Biodégradabilité des tensioactifs dans différents systèmes de test

Les méthodes utilisées pour juger de la biodégradabilité d'un composé suivent un ensemble hiérarchique de tests successifs qui vise à minimiser les ressources nécessaires à une décision valide. Ainsi, selon les « lignes directrices de l'OCDE³² pour les essais de produits chimiques », les essais peuvent comporter trois étapes successives. D'abord, des tests de biodégradabilité dite immédiate, dont les conditions sont rigoureuses en terme du temps alloué pour l'acclimatation des bactéries et la biodégradation et de la concentration en agents biologiques. Ces tests permettent de classer des composés comme aisément biodégradables dans le cas de résultats positifs ou, dans le cas contraire, de passer à une autre étape [124]. L'étape ultérieure vise à déterminer la biodégradabilité dite intrinsèque d'un composé en l'exposant à des conditions favorables à la biodégradation, à savoir une exposition prolongée ou encore une concentration importante de biomasse. Cela permet d'estimer dans quelle proportion un composé sera dégradé dans des conditions optimales. L'étape suivante est constituée d'essais de simulation visant à estimer le taux de dégradation biologique d'un composé dans divers systèmes imitant des conditions réelles de biodégradation comme les stations d'épuration, les cours d'eau ou d'autres systèmes caractérisés par exemple par des souches spécifiques de bactéries disponibles. Ces tests permettent notamment de prévoir les quantités d'un composé susceptibles de sortir dans les effluents de stations d'épuration, ou encore sa tendance à s'accumuler dans divers compartiments de l'environnement [150]. Dans les différents tests, il est possible d'évaluer la biodégradation primaire ou ultime. La proportion de dégradation primaire des tensioactifs anioniques est évaluée par mesure de la diminution d'activité MBAS alors que c'est l'activité BiAS qui est observée pour les tensioactifs anioniques. La biodégradation ultime peut être mesurée par les paramètres suivants :

- Disparition du carbone organique dissout (COD³³).
- Consommation d'oxygène ou mesure de la demande biologique en oxygène (DBO³⁴), par comparaison aux valeurs de demande chimique et oxygène (DCO³⁵) et demande théorique en oxygène (DThO³⁶).

³² Organisation de coopération et de développement économiques

³³ COD : Carbone organique présent dans une solution, susceptible de traverser un filtre de porosité 0,45 µm [124].

- Mesure du dioxyde de carbone émis par comparaison au paramètre CO₂Th³⁷.

Les Tableaux N° 8 et 9 présentent les résultats d'études de biodégradabilité immédiate et de simulation des conditions de station d'épuration pour les familles des tensioactifs les plus utilisées.

Tableau N° 8 Tests de biodégradation immédiate [83,153]

Tensioactif	Biodégradation primaire. Test OCDE de screening (% de disparition de l'activité MBAS/BiAS)	Biodégradation ultime	
		Test OCDE du flacon fermé (DBO, % de la DThO)	Test OCDE de screening modifié (% de disparition du COD)
Tensioactifs anioniques			
alkylbenzènesulfonates linéaires	95	65	73**
oléfinesulfonates	99	85**	85**
alkylsulfonates	96	73**	80**
alkylsulfates	99	91**	88**
alkyléthersulfates	98	100**	-
Tensioactifs non ioniques			
Alcools éthoxylés C₁₆-C₁₈ / 14 EO*	99	86**	80**
Alcools éthoxylés C₁₂-C₁₄ / 30 EO	99	27	-
Alcools éthoxylés C₁₂-C₁₄ / 10 EO	50-63	21	11
nonylphénol éthoxylé 9 EO	6-78	5-10	8-17
octylphénol éthoxylé 9 EO	0-50	0-4	-
Copolymères polyoxyalkylène	32	0-10	18

*degré d'éthoxylation

** facilement biodégradable selon les normes de l'OCDE [124]

³⁴ DBO : Quantité d'oxygène en mg consommée par des micro-organismes lorsqu'ils métabolisent une substance d'essai. Ce paramètre peut être exprimé en mg d'oxygène par mg de la substance d'essai [124].

³⁵ DCO : Quantité d'oxygène consommée au cours de l'oxydation d'une substance par du bichromate acide chaud. La DCO fournit une mesure de la quantité de matière oxydable présente [124].

³⁶ DThO : Quantité totale d'oxygène nécessaire pour parvenir à l'oxydation complète d'un produit chimique. La DThO est calculée à partir de la formule chimique [124].

³⁷ CO₂Th : Dioxyde de carbone théorique. Quantité de dioxyde de carbone qui doit se dégager lors de la minéralisation complète de la substance d'essai [124].

Tableau N° 9 Biodégradation des tensioactifs en simulation de station d'épuration [83]

Tensioactif	Biodégradation primaire Test OCDE de confirmation % de disparition de l'activité MBAS, BiAS	Biodégradation ultime Test OCDE des unités couplées % de disparition du COD
Tensioactifs anioniques		
alkylbenzènesulfonates linéaires	90-95	67-79
alkylsulfates	99	90-100
alkylsulfonates	-	88-98
Tensioactifs non ioniques		
Alcools éthoxylés C₁₆-C₁₈ / 10 EO	98	34-90
Alcools éthoxylés C₁₂-C₁₄ / 30 EO	98	39-79
nonylphénol éthoxylé 9 EO	97	42-54
copolymères polyoxyalkylène	7	0-6

6.2.3.2 Mécanismes de biodégradation et voies métaboliques

Tensioactifs anioniques

Fendinger et coll. rapportent que les alkylbenzènesulfonates linéaires subissent une attaque enzymatique initiale par ω -oxydation, qui ajoute une terminaison carboxylique à l'extrémité de la chaîne alkyle. Cette réaction cause la perte du caractère amphiphile de la molécule, et correspond à l'étape de biodégradation primaire. Cette première étape est suivie d'une série de β -oxydations qui réduisent la longueur de la chaîne alkyle par retranchements successifs de groupements acétyle. Le noyau benzénique subit finalement une désulfonation et un clivage qui mènent à la minéralisation complète de la molécule. Les LAS sont entièrement minéralisés par les boues activées de stations d'épuration et leur demi-vie dans les cours d'eau est estimée à environ 24 heures. Les auteurs soulignent que l'attaque initiale étant de nature oxydante, les LAS ne seront pas dégradés en condition anaérobie et sont donc susceptibles de s'accumuler dans les sédiments profonds [47].

Selon Swischer les alkylsulfonates sont encore plus rapidement biodégradés que les LAS avec une activité MBAS réduite à néant après 6 jours pour les composés en C₁₁-C₁₆, accompagnée d'une minéralisation sous forme de sulfates inorganiques dans une proportion de 90 à 100 %. À l'inverse des LAS, la désulfonation est en général la première étape de dégradation des alkylsulfonates, suivie d'oxydations de type β réduisant la longueur de la chaîne alkyle [153].

La première étape de biodégradation des alkylsulfates est l'hydrolyse enzymatique de la liaison R-OSO₃⁻, avec libération de sulfate inorganique et d'un alcool gras. L'alcool est transformé, par oxydations successives, en aldéhyde puis en acide gras. Ce dernier sera directement incorporé dans les composantes de la cellule ou, comme dans les cas précédents, sectionné par des β -

oxydations successives. La dégradation des alkylsulfates a été démontrée complète dans l'eau de la mer Noire, de la mer Méditerranée, dans les boues activées de stations d'épuration, dans l'eau de cours d'eau et dans le sol forestier. Une étude par simulation a montré qu'environ 90 % des alkylsulfates émis dans les réseaux d'égouts sont éliminés par les boues activées des stations d'épuration. Fendinger et coll. précisent enfin que les alkylsulfates sont dégradés en alcools gras en condition anaérobie [47].

Plusieurs voies de dégradation ont été identifiées pour les composés de type alkyléthersulfate. La première attaque enzymatique peut avoir lieu au niveau de la liaison $R(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-SO}_3^-$ avec libération de sulfate inorganique et d'un alcool éthoxylé, ou encore entre la chaîne alkyle et le premier groupement oxyéthylénique, avec formation d'un acide gras et de glycolsulfate. La biodégradation peut enfin s'effectuer par ω -oxydation de l'extrémité hydrophobe et β -oxydations successives. Selon Fendinger et coll., une étude en milieu naturel a montré pour les alkylsulfates une proportion de dégradation comprise entre 80 et 100 %, atteinte en 15 jours dans des eaux estuariennes et entre 3 à 5 jours dans les eaux de rivière [47].

Swischer rapporte que la biodégradation des sulfosuccinates s'effectue dans une proportion supérieure à 80 % lorsque mesurée par la DCO. La minéralisation semble cependant limitée car une faible proportion seulement de ces composés se retrouve sous forme de sulfates inorganiques. La limitation des réactions de dégradation à une hydrolyse des sulfosuccinates, avec libération d'alcools gras et d'acide sulfosuccinique, constitue l'hypothèse la plus souvent avancée [153].

Peu d'études sont disponibles sur les voies métaboliques des tensioactifs basés sur le phosphore, principalement en raison de leur utilisation limitée. Aucune accumulation dans l'environnement n'a cependant été notée [153].

Les tensioactifs de type carboxylate (les acides gras ou savons) sont aisément biodégradables, principalement par β -oxydations successives. Ces composés peuvent également être immobilisés sous forme de sels de calcium, de magnésium et de métaux lourds, ou encore être incorporés directement dans les cellules des microorganismes [153].

Tensioactifs non ioniques

En temps que classe, les alcools éthoxylés subissent une dégradation primaire et ultime rapide, en laboratoire comme sur le terrain. Le catabolisme s'effectue par hydrolyse des liens éther et oxydation des fragments résiduels pour finalement donner de l'eau et du dioxyde de carbone. Les alcools éthoxylés sont également dégradés en condition anaérobie avec comme métabolites finals le dioxyde de carbone et le méthane. Talmage souligne que la dégradation de la chaîne alkyle est limitée lorsqu'elle présente un certain degré de ramification. La présence de groupement oxypropylène dans la chaîne éthoxylée constitue un autre facteur limitant de la biodégradation. La minéralisation des alcools éthoxylés a été démontrée dans des eaux de rivière, dans le sol ainsi que dans les stations d'épuration. La proportion d'élimination de ces composés par les stations d'épuration est estimée à 80 % [154].

La biodégradation primaire des alkylphénols éthoxylés a été démontrée effective (supérieure à 90 %) dans une variété de conditions, notamment dans les stations d'épuration, en condition

aérobie et anaérobie. En revanche, des incertitudes demeurent quant à l'ampleur de leur dégradation ultime. Ainsi, des études de laboratoire sur la biodégradation d'un composé nonylphénol éthoxylé possédant 12 unités oxyéthyléniques, ont révélés entre 30 et 65 % de biodégradation par mesure de l'émission de CO₂ lors de tests durant 28 jours. D'autres essais, fonctionnant en mode semi-continu, ont montré des proportions de dégradation comprises entre 20 et 58 % mesurées par COD. De plus, l'utilisation de tests simulant les conditions les plus favorables à la biodégradation (test des boues activées en flux continu de l'OCDE), a révélé pour les alkylphénols éthoxylés des résultats aussi bas que 14 % de dégradation, mesurée par émission de dioxyde de carbone. Les métabolites des alkylphénols éthoxylés formés lors de la dégradation primaire sont les alkylphénols correspondants, ainsi que leurs homologues mono- et di-éthoxylés. Les composés les plus répandus dans l'environnement sont le nonylphénol (NP), le nonylphénol mono-éthoxylé (NPE1) et le nonylphénol di-éthoxylé (NPE2). Ces métabolites, beaucoup moins solubles que les substances mères, ont tendance à s'adsorber dans les sédiments et ont été mesurés à des teneurs atteignant 1 g/L dans les boues activées de stations d'épuration. Suivant les études, la proportion d'élimination rapportée des métabolites des alkylphénols éthoxylés dans les stations de traitement des eaux varie entre 5 et 96 %. Des tests en eaux de rivière et de plan d'eau ont montré, avec une forte variabilité saisonnière, que le NP peut s'éliminer par volatilisation (avec une demi-vie estimée à 2,5 jours), photolyse, dilution et adsorption dans les sédiments, dans lesquels une proportion de dégradation de 80 % en 70 jours est rapportée [154].

Sur la base d'études réalisées sur les alkanolamides sulfatées, la biodégradation primaire des alkanolamides est estimée rapide et complète (100 % en 7 jours au plus). De plus la dégradation ultime atteindrait une proportion de 90-95 % en moins de 20 jours, mesurée en COD [154].

Shöberl et Scholz rapportent que les alkylpolyglucosides en C₁₂-C₁₄ et C₈-C₁₀ ont été complètement et rapidement biodégradés en milieu aérobie (95-96 % de dégradation en 60 jours mesurée par COD) comme en milieu anaérobie (84-95 % de dégradation). Une étude par simulation de traitement des eaux a montré que 99,5 % des composés de ce type entrant dans une station d'épuration y seront dégradés (biodégradation primaire). Le mécanisme supposé de biodégradation des alkylpolyglucosides est un clivage de la liaison alkyl-oligoglucose [150].

En fonction du type de test et du composé considéré, les résultats de biodégradation des copolymères polyoxyalkylène varient de 50 à 99 %. On ne peut donc pas qualifier d'« aisément biodégradables » cette famille de composés. Deux voies métaboliques sont proposées pour la biodégradation des copolymères polyoxyalkylène. Une voie oxydante s'effectue par répétition de la formation d'une fonction carboxylique à une extrémité hydroxylée de la chaîne éthoxylée et séparation subséquente d'une molécule d'acide glycolique. L'autre voie, de nature non oxydante, s'opère par séparations successives d'unités éthylène glycol de la chaîne éthoxylée [18].

Tensioactifs amphotères

La biodégradation des tensioactifs dérivés des acides aminés est importante et rapide. Ainsi Swicher rapporte, à partir d'études réalisées sur 14 jours, des proportions de dégradation supérieures à 80 % et à 90 % lorsque mesurées par pourcentage de la DThO et du COD respectivement. Selon l'auteur, ces valeurs peuvent néanmoins être légèrement plus faibles pour certains acides aminés [153].

La dégradation primaire des tensioactifs de type bétaïne, sulfobétaïne, et hydroxysulfobétaïne, a été mesurée supérieure à 90 % par polarographie. Les proportions de dégradation ultime sont du même ordre dans le cas des bétaïnes alors qu'elle se situe plutôt autour de 40-50 % pour les sulfo et hydroxysulfobétaïnes (mesurées par émission de dioxyde de carbone) [153].

6.2.4 Écotoxicité des tensioactifs

Les tensioactifs étant principalement présents dans l'environnement dans les cours d'eau, les études sur l'écotoxicité de ces composés concernent pour la plupart la vie aquatique. De plus, les alkylbenzènesulfonates linéaires et, plus récemment, les alcools éthoxylés, ont reçu l'essentiel de l'attention de la communauté scientifique en raison de leur utilisation majoritaire. Peu de données sont donc disponibles sur les effets des autres familles de tensioactifs, particulièrement en ce qui concerne les études chroniques ou en milieu naturel [97].

Les résultats rapportés dans les études d'écotoxicité des tensioactifs sont fortement variables. Ceci est en partie dû aux différents types d'études réalisées, aux performances inégales des méthodes d'analyse des contaminants étudiés et aux nombreux composés différents testés à l'intérieur d'une même famille. Dans une revue de littérature sur les effets des tensioactifs, Lewis a cherché à identifier des facteurs environnementaux susceptibles de modifier leur toxicité et donc d'expliquer la variabilité observée dans les résultats. L'auteur indique que des tendances significatives se dégagent mais que les données sont trop limitées pour tirer des conclusions définitives. Ainsi, la dureté de l'eau semble augmenter la toxicité des tensioactifs anioniques, alors que celle des tensioactifs non ioniques subirait une influence inverse. L'augmentation de la température serait également un facteur aggravant de la toxicité des tensioactifs. L'auteur rapporte finalement quelques études ayant montré une augmentation des effets toxiques des composés testés lorsque la quantité d'oxygène dissout diminue ou lorsque la salinité du milieu augmente [98].

Un dernier point à souligner à propos des résultats d'écotoxicité des tensioactifs, constitue leur potentiel de biodégradation durant les études expérimentales. En effet, les divers organismes testés (poissons, algues, invertébrés) apportent avec eux dans les milieux d'expérimentation un certain nombre de micro-organismes qui sont susceptibles de dégrader les tensioactifs. Ainsi, en fonction de la vitesse de dégradation d'un composé, il est possible que la concentration d'exposition de l'étude soit surestimée. Ce phénomène a notamment été rapporté dans certaines études sur les alkylbenzènesulfonates linéaires, les alkylsulfates, les alkyléthersulfates ainsi que les alcools éthoxylés [1,80,154]. Dans la plupart des tests d'écotoxicité, la durée des protocoles permet de s'assurer d'une proportion de dégradation inférieure à 20 %. Ce pourcentage peut cependant être largement dépassé dans le cas de tensioactifs très rapidement dégradés, comme les alkylsulfates ou les alkylbétaïnes [1].

Les paragraphes suivants présentent les résultats d'études réalisées sur le potentiel toxique des tensioactifs à l'encontre principalement d'organismes aquatiques, en ce qui concerne leurs effets aigus et chroniques mais aussi sublétaux et comportementaux. Les proportions de dégradation des agents testés durant les études sont fournies lorsque disponibles. À titre de repère, l'OCDE, dans un document visant à l'harmonisation des systèmes de classification des substances toxiques quant à leur potentiel toxique pour l'humain et l'environnement, fournit les seuils suivants en ce qui concerne la toxicité aiguë pour le milieu aquatique [125] :

- Classe 1 : < 1 mg/L
- Classe 2 : 1-10 mg/L
- Classe 3 : 10-100 mg/L

Ces classes ne permettent pas de juger de la toxicité d'un composé pour l'environnement (de nombreux paramètres doivent être intégrés pour effectuer ce jugement) mais peuvent servir à comparer de façon approximative la toxicité aquatique de plusieurs substances.

6.2.4.1 Tensioactifs anioniques

Les alkylbenzènesulfonates (LAS)

L'écotoxicité des alkylbenzènesulfonates linéaires a été largement étudiée en laboratoire et en milieu naturel. Selon les experts du Programme international sur la sécurité chimique, les études sur le terrain en eaux douces correspondent de façon satisfaisante aux résultats observés en laboratoire [80]. De plus il semble que la toxicité des LAS diminue lorsque la chaîne carbonée hydrophobe est plus courte. Ainsi, chez le poisson et la daphnie³⁸, une diminution de la toxicité de 50 % a été observée lorsque la longueur de la chaîne hydrophobe était réduite de 1 carbone [80].

La toxicité rapportée des LAS pour les micro-organismes est extrêmement variable, notamment en raison de l'utilisation, suivant les études, de boues activées, de mélanges de différentes souches ou encore de souches particulières de bactéries. Les CE₅₀³⁹ mesurées varient entre 0,5 et > 1000 mg/L.

Le tableau N° 10 présente les concentrations toxiques des LAS pour différents organismes aquatiques. Les études réalisées sur les effets des produits de la biodégradation des LAS ont montré que les doses toxiques de ces composés sont entre dix et cent fois supérieures à celles correspondant aux produits mère chez la plupart des espèces citées dans le tableau N° 10.

Des études sont également disponibles pour certains organismes terrestres comme les plantes, pour lesquelles un NOEC mesuré en laboratoire pour 7 espèces différentes variait entre 10 et 20 mg/L, alors qu'il était estimé à 100 mg/kg dans une étude dans le sol chez trois espèces. Une CL₅₀ de 1000 mg/kg sur 14 jours est également rapportée chez le ver de terre [80].

³⁸ invertébré aquatique

³⁹ CE₅₀ : Concentration effective pour 50 % de la population étudiée

Les α -oléfinesulfonates (AOS)

Les données sur l'écotoxicité des oléfinesulfonates sont limitées aux études de laboratoire mais permettent tout de même de dégager la même tendance que les LAS quant à la réduction de la toxicité lorsque la longueur de la chaîne carbonée diminue. Le tableau N° 11 présente les valeurs de toxicité des oléfinesulfonates pour plusieurs organismes aquatiques. Un NOEC pour les plantes terrestres variant entre 32 et 56 mg/L suivant l'espèce considérée est également rapporté [80].

Tableau N° 10 : Écotoxicité des LAS pour divers organismes aquatiques [80,97,99]

Type d'organisme	Espèce	Paramètre mesuré	Type d'étude	Valeurs mesurées (mg/L)	Information additionnelle
Plantes aquatiques	algue verte	CE ₅₀	aiguë	10-235	LAS en C ₁₀ -C ₁₄
	algue bleue	CE ₅₀	aiguë	5-56	LAS en C ₁₁ -C ₁₃
	diatomée	CE ₅₀	aiguë	1,4-50	LAS en C ₁₁ -C ₁₃
	macrophytes	CE ₅₀	aiguë	2,7-4,9	-
Invertébrés	plusieurs espèces incluant mollusques, insectes, vers et crustacés	C(L)E ₅₀	aiguë	0,1-200	-
	crustacés	NOEC*	chronique	0,025-0,4	-
	invertébrés de mer	NOEC	chronique	0,2-10	-
Poissons	21 espèces	CL ₅₀	aiguë	0,1-125	-
	2 espèces	CL ₅₀	chronique	2,4-11	espèces d'eau douce
	2 espèces	CL ₅₀	chronique	0,01-1	espèces marines
	plusieurs espèces	CE ⁴⁰	effets sublétaux	0,3-3,5	respiration, chémoréception, vasodilatation des branchies
	ayu	CE	effets comportementaux	0,002	évitement
	medaka	CE	effets comportementaux	0,014	évitement
	carpe	CE	effets comportementaux	5	Structures de déplacements

*NOEC : concentration sans effet observé (« no observed effect level »)

⁴⁰ CE : Concentration effective. Concentration à laquelle des effets ont été observés.

Tableau N° 11 : Écotoxicité des α -oléfinesulfonates pour divers organismes aquatiques [80]

Type d'organisme	Espèce	Paramètre mesuré	Type d'étude	Valeurs mesurées (mg/L)	Information additionnelle
Plantes aquatiques	algue verte	CE ₅₀	aiguë	20-65	composé en C ₁₆ -C ₁₇
Invertébrés	daphnie	CL ₅₀	aiguë	19-26	composé en C ₁₆ -C ₁₈
Poissons	9 espèces	CL ₅₀	aiguë	0,3-6,8	composés en C ₁₂ à C ₁₈
	truite arc en ciel	CE ₅₀	chronique	0,35	inhibition de la croissance
	mulet gris	CL ₅₀ , 96h	aiguë	0,7	espèce marine

Les alkylsulfates (FAS)

À l'inverse des deux familles précédentes de tensioactifs, la toxicité des alkylsulfates augmente lorsque la longueur de la chaîne carbonée diminue. Ainsi, les auteurs rapportent une multiplication de la toxicité observée par un facteur cinq, correspondant à l'ajout de deux unités carbonées à la chaîne alkyle [80].

Les valeurs de CE₅₀ rapportées pour les effets des alkylsulfates sur les communautés marines de micro-organismes varient entre 2,1 et 4,1 mg/L suivant les études. Dans les études sur les plantes aquatiques, des NOEC et DL₅₀ de 14 à 26 et de 14 à 45 mg/L ont été mesurées respectivement. Chez les invertébrés, des concentrations d'alkylsulfates entre 4 et 140 mg/L en eau douce et entre 1,7 et 56 mg/L en eau de mer se sont révélées létales pour 50 % des différentes populations étudiées. Un NOEC chronique de 16,5 mg/L est également rapporté pour la daphnie. Les CL₅₀ mesurées chez le poisson varient entre 0,5 et 5,1 mg/L pour les espèces d'eau douce et entre 6,4 et 16 mg/L pour les espèces marines [80]. Des effets sublétaux ont été mis en évidence chez le poisson à des concentrations comprises entre 0,1 et 2,5 mg/L alors que des effets comportementaux d'évitement sont rapportés aux concentrations de 0,008 et 0,007 mg/L chez les espèces ayu et medaka respectivement [97]. En ce qui concerne les organismes terrestres, aucun effet n'a été observé chez le ver de terre ou le navet à la teneur de 1 000 mg/kg de sol [80].

Les alkyléthersulfates (AES)

Peu de données sont disponibles sur les effets des alkyléthersulfates. Lewis rapporte chez la daphnie une NOEC de 0,27 mg/L dans une étude sur 21 jours. L'auteur cite une autre étude sur 28 jours chez la tête-de-boule (poisson d'eau douce) pour laquelle la moyenne géométrique du NOEL et du LOEL était 0,1 mg/L. L'auteur rapporte enfin l'observation d'effets sublétaux sur la respiration du crapet arlequin et d'effets comportementaux d'évitement chez le medaka aux concentrations de 0,39 et 0,03 mg/L respectivement [97].

Les sulfosuccinates

Goodrich et coll. rapportent chez les invertébrés des valeurs de CL_{50} sur 72 h variant entre 0,96 et 8 mg/L pour le dioctylsulfosuccinate de sodium. Les auteurs ont également déterminé pour le même composé une valeur de CL_{50} sur 72 h de 28 mg/L chez la truite arc-en-ciel [56].

6.2.4.2 Tensioactifs non ioniques

Les alcools éthoxylés (AE)

Plusieurs facteurs, environnementaux ou spécifiques à chaque composé, ont été mis en évidence comme influant sur la toxicité des alcools éthoxylés. Ainsi, la toxicité des alcools éthoxylés semble diminuer en présence de fortes concentrations en matières solides en suspension, probablement à cause de la réduction de leur biodisponibilité une fois adsorbés sur des particules organiques. La structure chimique même des alcools éthoxylés joue un rôle important puisque les molécules les plus ramifiées et les plus éthoxylées se révèlent les moins toxiques [154].

En ce qui concerne la toxicité aiguë des alcools éthoxylés, Talmage rapporte pour les algues aquatiques d'eau douce (algues vertes) des CE_{50} variant entre 0,09 et 10 mg/L pour des degrés d'éthoxylation allant de 6 à 13 respectivement. L'auteur souligne que des tests en milieu naturel pour ces espèces ont montré une tendance à la surestimation de la toxicité par les études en laboratoire. Chez les invertébrés, les valeurs de CL_{50} pour la daphnie varient de 0,29 à 0,4 mg/L pour les composés de degré d'éthoxylation 7, une valeur de 20 mg/L étant rapportée pour un composé de degré d'éthoxylation 14. Les valeurs de CL_{50} chez les poissons varient de 0,4 à > 100 mg/L pour les alcools éthoxylés linéaires. Plus précisément, différentes études ont noté chez la tête-de-boule des CL_{50} comprises entre 0,48 et 3,6 mg/L. Talmage cite une étude de simulation de station d'épuration dont les effluents, contenant les produits de la dégradation des alcools éthoxylés, n'ont provoqué aucune toxicité aiguë pour les espèces de poissons et d'invertébrés testées. Selon Talmage, aucune toxicité chronique, mesurée par les paramètres de survie, de développement et de reproduction, n'est apparue chez la daphnie ou la tête-de-boule à des concentrations inférieures à 0,5 mg/L [154]. Lewis rapporte l'observation d'effets sublétaux respiratoires chez le crapet arlequin exposé à des alcools éthoxylés en concentration comprises entre 0,54 et > 1,56 mg/L [97]. Les alcools éthoxylés n'ont pas causé d'effet toxique chez les plantes terrestres en concentration inférieure à 10 mg/L, et sont d'ailleurs utilisés comme agents hydrotropes dans les préparations pulvérisées en agriculture.

Les alkylphénols éthoxylés (APE)

Lors de l'étude de l'écotoxicité des alkylphénols éthoxylés, il est important de considérer également les effets potentiels de leurs produits de biodégradation, les alkylphénols et leur homologues mono- et di-éthoxylés, qui persistent plus longtemps dans l'environnement, peuvent s'accumuler dans les sédiments et être bioaccumulés par les organismes aquatiques. Miles-Richardson et coll. soulignent que ces métabolites sont, dans le cas des nonylphénols éthoxylés, entre 25 et 50 fois plus toxiques de façon aiguë que les substances mères et jusqu'à 250 fois plus pour la toxicité chronique, bien que le facteur multiplicatif soit dans ce cas plus variable selon les espèces [114]. De plus, le nonylphénol ainsi que ses dérivés mono- et di-éthoxylés sont considérés comme des perturbateurs endocriniens en raison de leur activité vis-à-vis des

oestrogènes. De la même façon que pour les alcools éthoxylés, la toxicité des APE diminue avec l'augmentation du degré d'éthoxylation. La température possède également une influence puisqu'une étude a montré une augmentation significative de la toxicité lorsque la température d'exposition passait de 15 °C à 9 °C [154]. Le tableau N° 12 présente les valeurs de toxicité des nonylphénols éthoxylés et de leurs métabolites pour plusieurs espèces aquatiques et conditions d'expérimentation. Le NP est le métabolite le plus étudié des NPE car il constitue aussi un produit chimique utilisé de façon industrielle, notamment dans les pesticides. À partir d'études limitées, les effets du NPE₁ et du NPE₂ sont estimés similaires à ceux du NP [114].

Tableau N° 12 : Écotoxicité des nonylphénols éthoxylés et de leurs métabolites pour divers organismes aquatiques [97,114,154]

Type d'organisme	Espèce	Paramètre mesuré	Type d'étude	Valeurs mesurées (mg/L)	Composé
Plantes aquatiques	algue verte	LOEL	aiguë	> 10	NPE*
	algue verte	LOEL	aiguë	0,5	NP**
Invertébrés	daphnie	CL ₅₀	aiguë	2,9-44	NPE
	daphnie	CL ₅₀	aiguë	< 0,5	NP
	moule	CE	Croissance, activité byssale ⁴¹	0,056	NP
	Crabe	CE	mobilité	40	NPE
Poissons	tête-de-boule	CL ₅₀	aiguë	4,6-6,6	NPE
	3 espèces de truite	CL ₅₀	aiguë	0,167-0,221	NP
	morue	CE	évitement	0,002	NP
	morue	CE	évitement	0,002	NPE
	tête-de-boule	NOEC (survie)	chronique (33 jours)	1	NPE
	tête-de-boule	NOEC (survie)	chronique (33 jours)	0,0074	NP
	tête-de-boule	LOEL	diminution fertilité	0,001	NP
	tête-de-boule	LOEL	histologie des gonades mâles	0,001	NP

* nonylphénol éthoxylé

** nonylphénol

Les études agrochimiques avec application sur les feuilles de plantes n'ont montré aucun effet d'inhibition de la croissance par le nonylphénol ou les nonylphénols éthoxylés à des concentrations atteignant plusieurs dizaines de milligrammes de composé par litre de solution appliquée [154].

⁴¹ activité de sécrétion du byssus, faisceau de fils soyeux qui sert à l'animal à se fixer.

Les alkylpolyglucosides

Schöberl et Scholz rapportent pour les alkylpolyglucosides des valeurs de CL_{50} sur 96 h de 3 et 101 mg/L chez le poisson zèbre pour les composés en C_{12} - C_{14} et C_8 - C_{10} respectivement. Pour les mêmes types de composés les valeurs de CE_{50} sur 72 h chez l'algue verte et sur 48 h chez la daphnie passent de 6 à 21 mg/L et de 7 à 20 mg/L. La toxicité des alkylpolyglucosides semble donc diminuer proportionnellement à la longueur de la chaîne alkyle, ce qui a également été observé lors d'une étude chronique chez le poisson pour laquelle la moyenne géométrique des NOEL et LOEL mesurés passait de 2 à 5 mg/L pour des chaînes de type C_{12} - C_{14} et C_{10} - C_{12} [150].

Les copolymères polyoxyalkylène

Selon Bailey, les copolymères polyoxyalkylène peuvent être considérés pratiquement non toxiques pour les organismes aquatiques selon la classification par l'agence étasunienne de protection de l'environnement (USEPA), en vertu du fait que les valeurs de CL_{50} rapportées pour les poissons et les daphnies sont supérieures à 100 mg/L. L'auteur rapporte cependant une étude ayant mis en évidence des doses toxiques beaucoup plus faibles, mais dont la qualité serait limitée [18].

Les alkanolamides

Les seules données écotoxicologiques retrouvées dans la littérature concernant les alkanolamides sont fournies par un groupe d'étude allemand (Advisory Committee on Existing Chemicals of Environmental Relevance (BUA)) dont le propos est de générer des données sur les composés peu étudiés. Le tableau N° 13 présente les données concernant les alkanolamides [1].

6.2.4.3 Tensioactifs amphotères

Le groupe d'étude cité précédemment a également réalisé des tests écotoxicologiques sur le tensioactif amphotère cocoamidopropylbétaine. Les résultats de ces travaux sont également présentés dans le tableau N° 13 [1].

6.3 Effets environnementaux des agents de pH

Comme le soulignent Jakobi et coll., les effets environnementaux des hydroxydes, carbonates et silicates, sont principalement reliés au potentiel alcalin de ces composés, et donc à l'entrée dans l'environnement de solutions de pH élevé et de forte réserve alcaline, pouvant affecter la faune et la flore [83]. La neutralisation avant décharge est donc nécessaire, mais semble également suffisante pour limiter l'impact des agents de pH sur l'environnement [151]. Les borates et les phosphates constituent des cas particuliers dans ce domaine, car bien qu'ils soient moins alcalins que les composés précédents, leurs effets environnementaux ont été étudiés en détail. Ces effets sont décrits dans les paragraphes suivants.

Tableau N° 13 : Écotoxicité des alkanolamides et akylamidopropylbétaines [1]

Espèce	Durée du test	NOEC (nominale)* mg/L	LOEC (nominale) mg/L	Pourcentage substance active présente à la fin du test
C₁₂-C₁₈ diéthanolamide				
algue verte	72 heures	0,32	1	-
daphnie	21 jours	0,07 (0,1)	0,24 (0,32)	
truite juvénile	28 jours	0,26 (0,32)	0,83 (1)	
truite juvénile	24 heure	(0,32), CL ₅₀		
cocoamidopropylbétaine				
algue verte	72 heures	4, CE ₅₀	1	78-120 %
daphnie	21 jours	0,03 (0,1)	0,9 (3,6)	
truite juvénile	28 jours	0,16	0,5	79-104 %

* La concentration nominale est la concentration en agent actif calculée à partir de la quantité de produit ajoutée à la solution de test, par opposition aux autres valeurs fournies qui résultent de l'analyse chimique des solutions en fin d'expérimentation.

6.3.1 Les phosphates

Une fois dans l'environnement, les différents types de phosphates employés comme agents de pH et séquestrants sont rapidement convertis en orthophosphates. Ces composés ne sont pas toxiques pour la faune ou la flore. Au contraire, leur concentration, si elle est trop faible, constitue un facteur limitant de la croissance des végétaux. En revanche, les excès de phosphates rejetés dans les eaux durant de nombreuses années, notamment dans les effluents de lessives, ont provoqué une surfertilisation et donc une surcroissance des algues d'eau douce. La biodégradation de ces algues dans les eaux stagnantes a entraîné la réduction des quantités d'oxygène dissout. Ceci a résulté en une perte de qualité des eaux, marquée par la diminution des quantités d'eau potable et par des impacts significatifs sur la faune et la flore. Ce phénomène, appelé eutrophisation, a entraîné la limitation légale de la présence de phosphates dans les produits domestiques dans de nombreux pays dont le Canada durant les années '70. L'utilisation des phosphates dans les nettoyeurs aqueux industriels n'est pas régie au Canada. Jakobi et coll. rapportent qu'en Allemagne, la contribution des phosphates issus de l'ensemble des détergents à la contamination totale en phosphates des eaux de surface est estimée à 40 %. Les phosphates émis dans les eaux usées sont facilement retenus dans les stations de traitement des eaux équipées d'un traitement tertiaire dans lesquelles ils sont précipités, perdant ainsi leur potentiel d'eutrophisation [83,151].

6.3.2 Les borates

Le bore étant un élément nécessaire à la croissance végétale, les borates sont des composés ubiquistes dans l'environnement. Ils entrent de façon naturelle dans les eaux principalement par érosion des roches par la pluie ou l'eau des rivières, pour être finalement transportés dans les océans, qui contiennent les plus fortes concentrations en borates (en moyenne 5 mg/L). Les teneurs rencontrées dans les rivières et lacs sont en général comprises entre 0,01 et 0,3 mg/L. La

quantité de borates présents dans les sols varie en moyenne entre 10 et 20 mg/L. Les borates traversent inchangés les stations de traitement des eaux usées. Les détergents ont été identifiés comme source significative de ces composés dans les eaux douces des régions à forte densité de population comme l'Europe de l'Ouest. Les études écotoxicologiques n'ont pas mis en évidence de bioaccumulation des borates dans la faune aquatique. Les CE₅₀ rapportées pour les algues d'eau douce sont supérieures à 20 mg/L alors que ces valeurs dépassent 90 mg/L pour les micro-organismes. Un seuil de toxicité chronique de 2,5 mg/L a été déterminé chez les invertébrés aquatiques. Finalement, un groupe d'experts de l'ECETOC⁴² rapporte que la truite arc-en-ciel semble l'espèce aquatique la plus sensible aux effets des borates avec une NOEC de 0,75 mg/L [43].

6.4 Effets environnementaux des autres additifs

6.4.1 Les séquestrants

Les détergents forment la source principale d'émission de NTA dans l'environnement, dans lequel ce composé sera majoritairement présent dans l'eau sous forme ionique. Le NTA est facilement dégradé de façon aérobie et anaérobie (bien que plus lentement dans ce dernier cas), et constitue d'ailleurs une source de contamination des rivières en nitrates. Des tests en rivière ont permis d'observer des demi-vies d'élimination variant entre 0,3 et 15 jours. Un test de simulation de station d'épuration a également révélé une proportion de biodégradation de 80 % en 14 jours, mesurée par DBO. Le NTA est également biodégradable sous forme de complexe avec les métaux dans la mesure où le seuil de toxicité du métal considéré pour les bactéries n'est pas atteint [10]. Pour certains métaux, dont le cadmium, le cuivre et le zinc, ces complexes sont cependant dégradés beaucoup moins rapidement que le NTA seul [3]. La température semble influencer de façon importante sur la biodégradation du NTA. Ainsi, des études en lagon de traitement des eaux ont montré une diminution du pourcentage de biodégradation de 93 à 47 % lorsque la température passait de 15 °C à 5 °C. La biodégradation du NTA est également réduite dans l'eau de mer, probablement à cause de l'augmentation de la salinité. Le NTA a été mesuré dans les eaux de rivière en concentrations inférieures à 10 µg/L. Ces concentrations peuvent atteindre plusieurs mg/L dans les effluents de station d'épuration. La toxicité du NTA pour la flore et la faune semble limitée. Ainsi, les valeurs rapportées de CE₅₀ du NTA pour la daphnie sont toutes supérieures à 100 mg/L. Aucune information n'est cependant disponible sur l'existence d'espèces plus sensibles. Le NTA ne semble pas présenter de potentiel de bioaccumulation significatif [10]. Selon Sørensen et Styhr-Petersen, l'affinité du NTA pour les métaux lourds est suffisante pour permettre leur sortie des stations d'épuration sous forme de complexe NTA-métal et la contamination de l'environnement lors de la biodégradation du NTA [151]. Le NTA libre dans l'environnement est de surcroît susceptible de mobiliser certains métaux toxiques stabilisés dans les sédiments puis, lors de sa dégradation ultérieure, de les libérer dans la colonne d'eau, augmentant ainsi leur toxicité pour le milieu. Ce phénomène, observé de façon significative pour plusieurs métaux (par exemple le cuivre, le zinc, le plomb et le cadmium) à des concentrations importantes en NTA (supérieures à 10 mg/L), serait cependant difficilement détectable aux concentrations environnementales moyennes actuelles [3,103].

⁴² European Center for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals

Comme dans le cas du NTA, l'utilisation des détergents constitue une source importante d'EDTA pour l'environnement. Cependant, l'utilisation de pesticides contenant ce composé constitue également une proportion significative de ses émissions. Dans le sol, l'EDTA est préférentiellement associé aux oligo-éléments sous forme de complexes. Sa dégradation dans ce milieu est estimée s'effectuer dans une proportion de 65 à 70 % en 45 semaines. Dans l'eau l'EDTA se retrouve majoritairement sous forme de complexe avec les oligo-éléments et les métaux alcalins, et s'élimine lentement par biodégradation aérobie et oxydation photochimique. L'EDTA a été mesuré dans une rivière britannique en 1974 à des concentrations comprises entre la limite de détection et 1,1 mg/L. Une autre étude du Royaume-Uni rapporte des concentrations d'EDTA comprises entre 0,2 et 1,2 mg/L dans des effluents de stations d'épuration. Les valeurs de CL_{50} de l'EDTA pour plusieurs espèces de poissons d'eau douce sont comprises entre 100 et 200 mg/L. L'EDTA ne semble pas posséder de potentiel de bioaccumulation [12]. De la même façon que pour le NTA, Sørensen et Styhr-Petersen indiquent que l'EDTA est susceptible de transporter sous forme de chélate les métaux lourds dans l'environnement à travers les stations de traitement des eaux usées, et de modifier leur distribution ultérieure dans l'environnement [151].

Pittinger et coll. ont réalisé une étude écotoxicologique sur les effets des séquestrants succinatetartrates, largement utilisés dans les détergents, et composés à 85 % de monosuccinatetartrate de sodium (CAS : 111451-13-9), et à 15 % de disuccinatetartrate de sodium (CAS : 111451-16-2). Les auteurs rapportent pour 11 espèces de poissons et invertébrés d'eau douce des valeurs de CE_{50} variant entre 110 et 1 000 mg/L. Les valeurs de NOEC chroniques déterminées pour 7 espèces comprenant poissons, invertébrés et algues, étaient comprises entre 16 et 560 mg/L. Le potentiel de bioaccumulation des succinatetartrates est faible. Selon Pittinger et coll., ces données écotoxicologiques sont similaires à celles d'autres séquestrants de type polycarbonate comme les citrates ou la carboxyméthylcellulose [134].

Selon Sørensen et Styhr-Petersen, le gluconate de sodium, également utilisé comme séquestrant dans les nettoyeurs aqueux, ne possède aucun potentiel de nuisance pour l'environnement [151].

6.4.2 Les agents anticorrosion

Dans une revue de littérature sur les effets environnementaux des alkanolamines (principalement les mono-, di-, et tri-éthanamine, largement utilisées dans les nettoyeurs aqueux), Davis et Carpenter rapportent que ces composés, caractérisés par une forte solubilité dans l'eau et une faible tension de vapeur, seront principalement présents dans l'environnement dans le compartiment aqueux. Une fraction des éthanamines peut néanmoins se retrouver dans l'atmosphère ou s'adsorber sur des sédiments de nature polaire. L'impact des éthanamines sur la qualité de l'air est estimé nul par les auteurs en raison des très faibles niveaux retrouvés dans l'atmosphère et de l'élimination rapide de ces composés, par photo-oxydation ou précipitation avec l'eau de pluie. Les éthanamines semblent rapidement et complètement dégradées dans l'environnement avec une demi-vie estimée entre 1 et 2 semaines. Plusieurs études de simulation ont démontré en général une élimination supérieure à 90 % dans les stations d'épuration. Les éthanamines ne semblent pas posséder de potentiel de bioaccumulation. Finalement, les auteurs rapportent une faible toxicité aquatique des éthanamines, les valeurs de CL_{50} disponibles pour différentes espèces de poissons et d'invertébrés étant toutes supérieures à 100 mg/L [38].

Peu de données ont été retrouvées dans la littérature sur les effets environnementaux des nitrites. Ces composés sont agréés additifs alimentaires par l'agence américaine FDA (« Food and Drug Administration »), et une valeur limite dans l'eau de boisson de 1 000 µg/L est recommandée par l'agence américaine de protection de l'environnement. Les valeurs de CL₅₀ mentionnées pour plusieurs espèces de poissons sont supérieures à 100 mg/L [9].

6.4.3 Les solvants

Les éthers de glycols et le d-limonène ne possèdent qu'un faible potentiel d'effets environnementaux lorsque émis dans des effluents de nettoyeurs aqueux. En effet, ces solvants ne sont présents dans les effluents qu'en faible concentration, ils sont biodégradables dans l'environnement et dans les stations d'épuration, et sont peu toxiques pour la flore et la faune [21,41]. En ce qui concerne la qualité de l'atmosphère, les terpènes (dont fait partie le d-limonène) comme les éthers de glycols sont des COV susceptibles de réagir photochimiquement pour former de l'ozone troposphérique. Ce potentiel est cependant limité si l'on considère les faibles concentrations rencontrées dans les nettoyeurs aqueux.

7.0 RECYCLAGE ET ÉLIMINATION DES DÉCHETS

Le principe du nettoyage aqueux implique la génération d'effluents aux étapes de nettoyage et de rinçage. Ces effluents sont constitués en majorité d'eau dans laquelle se retrouvent, en concentrations plus ou moins importantes, des huiles insolubles, des huiles émulsifiées, des composés organiques dissous, des matières solides en suspension ainsi que divers sels inorganiques comprenant des phosphates, des chlorures ou encore des nitrates. En fonction du type de substrat et de procédé utilisé, il est également possible d'y retrouver des métaux, soit en solution sous forme de complexes ioniques, soit sous forme de particules [113]. Le recyclage des effluents de nettoyage (la séparation des agents actifs et de l'eau du reste des contaminants avant le rejet dans l'environnement) constitue donc un objectif prioritaire, d'une part du point de vue financier mais aussi, et surtout, du point de vue environnemental. Il est encore une fois important, dans le cadre de cette section, de faire la distinction entre les systèmes de nettoyage dits à flux modérés de pièces (les procédés décrits au § 4.1.1) et les systèmes de nettoyage grande échelle (les procédés décrits au § 4.1.2), pour lesquels les méthodes de gestion des effluents aqueux diffèrent sensiblement.

7.1 Équipements à flux modérés de pièces

La plupart des systèmes de ce type (fontaines de nettoyage, cabinets à aspersion, cuves à immersion) fonctionnent par lot de solution de nettoyage, c'est-à-dire qu'une fois initialement introduite dans le système, la solution y est recirculée jusqu'à ce qu'elle perde son efficacité. Elle est alors évacuée et remplacée par une solution neuve. Selon une étude durant laquelle plusieurs systèmes et nettoyeurs aqueux ont été testés dans les unités de mécanique de la Ville de Los Angeles, la plupart des solutions de nettoyage n'ont dû être changées qu'au bout de 4 à 6 mois. Les auteurs soulignent que la durée de vie des solutions atteignait 1,5 années dans le cas des systèmes employant la digestion enzymatique [157]. Les moyens disponibles pour améliorer la durée de vie des solutions comprennent l'utilisation de filtres, qui retiennent les salissures les plus grosses, et de systèmes d'écumage d'huile automatiques ou manuels. L'écumage d'huile

permet la collecte des huiles insolubles accumulées à la surface de la solution nettoyante. L'huile récupérée ainsi peut être ajoutée au système de stockage des huiles usées présent dans de nombreux milieux industriels, ou encore envoyée à une société de recyclage [116,157].

À l'exception des systèmes enzymatiques, pour lesquels l'état solubilisé ou en émulsion des huiles favorise la digestion bactérienne, Morris et Wolf recommandent l'utilisation de préparations basées sur la dispersion des huiles. Ce type de produit favorise l'accumulation de l'huile à la surface de la solution de nettoyage et facilite donc son écrémage [116]. Dans le cadre de plusieurs études de cas de mise en place des nettoyants aqueux dans diverses sociétés et administrations de l'ouest des États-Unis, l'analyse des solutions de nettoyage usées a révélé qu'aucune n'était conforme aux normes en vigueur pour la décharge dans le système public de traitement des eaux usées. Les concentrations élevées en huiles constituaient la raison principale de l'absence de conformité [116,157]. De plus, environ 75 % des solutions usées analysées dans le cadre de l'étude de Morris et Wolf devaient être considérées des déchets dangereux en vertu des lois californiennes, dû à la présence de certains métaux lourds comme le cadmium ou le plomb [116]. Dans l'étude réalisée à la Ville de Los Angeles, les auteurs rapportent que la majorité des vendeurs contactés fournissaient un service après vente garantissant le remplacement régulier de la solution de nettoyage et la gestion des déchets générés, incluant filtres usagés, solutions usées et boues résiduelles [157]. Cette solution semble la plus adaptée pour ce type de système, évitant à l'utilisateur le fardeau de déterminer la nature légale des déchets gérés et la meilleure façon de les éliminer.

7.2 Équipements à flux élevés de pièces : systèmes intégrés à la production

Les systèmes intégrés décrits au § 4.1.2 utilisent la plupart du temps des volumes d'eau beaucoup plus importants que les précédents, avec de surcroît l'existence dans de nombreux cas de plusieurs étapes de nettoyage et de rinçage. Les coûts potentiels d'une mauvaise gestion des déchets générés ou de l'utilisation inadéquate des préparations nettoyantes sont donc considérables. Ils exigent alors la mise en place de moyens de recyclage permettant d'une part la séparation des agents actifs des contaminants pour optimiser leur capacité nettoyante, et d'autre part la décontamination des effluents pour minimiser la quantité de déchets liquides générés [46].

La description détaillée des procédés de recyclage existant pour le nettoyage aqueux serait extrêmement complexe et dépasse le cadre de la présente monographie. En effet, la plupart de ces systèmes reposent sur la conjonction de plusieurs méthodes de séparation ou de concentration, et le nombre de combinaisons possibles de ces méthodes est trop important pour les aborder toutes. Les systèmes de recyclage peuvent ainsi aller d'un simple système de décontamination des effluents pour permettre leur décharge dans les systèmes publics d'égouts, au procédé en circuit fermé fonctionnant par recyclage optimal des solutions de nettoyage, quasiment sans émission d'effluents liquides. Nous nous bornerons ici à décrire de façon succincte les différentes techniques utilisées aujourd'hui pour élaborer un système de recyclage.

7.2.1 Méthodes de prétraitement

McLaughlin et Zisman décrivent un procédé de prétraitement des solutions usées, qui comprend une première étape de floculation. La solution est ensuite acidifiée, ce qui tend à rendre instables

les émulsions d'huile et favorise leur coalescence à la surface du liquide. L'alcalinisation subséquente de la solution entraîne finalement la précipitation des métaux présents, principalement sous forme d'hydroxydes. Cette procédure permet l'élimination d'une quantité importante de contaminants de la solution lors de son passage dans un système de séparation par gravité (décanteurs, clarificateurs) ou d'écumage [113].

7.2.2 Méthodes de filtration

Le moyen de filtration le plus élémentaire constitue l'écran métallique, dont la taille des mailles varie entre 50 et 500 μm , et qui ne retient que les salissures solides grossières.

On retrouve ensuite les filtres jetables (en cartouche ou en rouleau) qui permettent d'éliminer les particules solides ainsi que les huiles insolubles, mais constituent une source supplémentaire de déchets. Ces systèmes fonctionnent par gravité ou à l'aide de pompes à faible pression.

Des cartouches contenant du charbon actif peuvent également être utilisées. Elles permettent de retenir la matière organique, mais leur capacité est limitée et les agents actifs sont piégés en même temps que les contaminants ; ils ne peuvent donc pas être réutilisés. McLaughlin et Zisman recommandent l'utilisation du charbon actif comme dernière étape avant la décharge d'effluents aqueux, garantissant leur faible contamination en regard des spécifications requises pour l'évacuation dans les systèmes publics de traitement des eaux usées [113].

Les méthodes de filtration sur membrane, qui comprennent la microfiltration, l'ultrafiltration et l'osmose inverse, constituent sans doute les méthodes les plus efficaces de recyclage, leur coût étant cependant élevé. Le principe de ces techniques repose sur la percolation forcée à travers une membrane de la solution d'intérêt avec formation de deux effluents : le perméat, qui contient les éléments qui ont traversé la membrane, et le rétentat, qui se concentre en éléments qui ne peuvent traverser la membrane au fil des cycles de filtration. Heller indique que les membranes de microfiltration permettent de retenir les émulsions chimiques et physiques d'huile et laissent en général passer les tensioactifs libres et les autres agents actifs. Selon l'auteur la microfiltration constitue pour cette raison la technique la plus adaptée au recyclage des solutions de nettoyage. L'ultrafiltration, qui constitue un palier supplémentaire de précision de filtration, ne laissera pas passer dans le perméat les molécules de tensioactif, et est sans doute plus adaptée pour le traitement des solutions de rinçage ou des effluents avant la décharge. Finalement, l'osmose inverse constitue la technique de purification la plus efficace, fournissant une eau dépourvue de tout contaminant [67]. Underwood souligne que l'utilisation des méthodes de filtration sur membrane requièrent une maîtrise accrue du procédé de nettoyage, notamment en raison de la fragilité des membranes et de leur sensibilité aux variations importantes de conditions de filtration (concentrations et types de contaminants) [160]. Selon Heller et Underwood, l'utilisation de la filtration sur membrane pour le recyclage des nettoyeurs aqueux augmente la durée de vie des solutions de nettoyage par un facteur variant entre 3 et 10 [67,160].

7.2.3 L'évaporation

Isaacs rapporte que l'évaporation permet de réduire la quantité d'effluents aqueux à traiter dans une proportion de 90 à 99 %. Cette méthode, qui requiert l'absence de COV dans les préparations nettoyantes utilisées, consiste à chauffer les effluents à leur température d'ébullition

avec ajout régulier de solution, jusqu'à ce que le liquide chauffé soit trop concentré en contaminants pour permettre une séparation efficace. La concentration de la solution au cours du temps provoque l'augmentation progressive de la température d'ébullition. Le concentré restant en fin d'opération est alors expédié chez une société spécialisée dans le traitement des déchets industriels. L'auteur estime le coût d'évaporation d'effluents aqueux entre 0,03 et 0,3 \$ US /gallon en fonction de la technique utilisée, à comparer à 0,2 à 1 \$ US /gallon pour la prise en charge par une société spécialisée [82]. Russo souligne que cette méthode peut se révéler particulièrement économique lorsqu'il existe des sources d'énergie thermique non utilisées dans l'entreprise [146]. Isaacs indique que ce système de recyclage requiert une maintenance spécialisée et qu'une assistance technique, ainsi que la conduite de tests à l'échelle pilote sont nécessaires lors de sa mise en place [82]. L'obtention d'un permis d'émission dans l'atmosphère peut de plus se révéler obligatoire en fonction de la législation en vigueur [146].

7.2.4 Autres méthodes

Lorsque l'obtention de solutions dénuées de sels inorganiques est nécessaire (par exemple les solutions de rinçage en nettoyage critique), la percolation à travers des résines échangeuses d'ions constitue une solution envisageable bien que coûteuse. Cette méthode permet également de retenir les ions métalliques dissous, en particulier les métaux lourds [113,160].

Mc Guinness décrit une méthode possible de recyclage utilisant l'ozonation en sous-stœchiométrie. Selon l'auteur, l'ozone laissé en faible quantité en contact avec une solution de nettoyage usée va réagir pour former sur les chaînes hydrocarbonées insaturées présentes, notamment les huiles, des fonctions alcool, carbonyle, ester et acide carboxylique. Ces réactions transforment en quelque sorte les molécules attaquées en tensioactifs capables d'exercer une fonction nettoyante. Bien que cette méthode se révèle apparemment efficace en laboratoire, peu de détails sont donnés sur son application dans l'industrie [111].

Finalement, Lindsey et coll., Russo, ainsi que McLaughlin et Zisman, soulignent que la mise en place d'un système de recyclage doit être soumise à une analyse technique et financière détaillée pour en assurer la viabilité. En effet, de tels systèmes, particulièrement les systèmes en circuit fermé qui font grand usage des méthodes d'ultra- et de microfiltration, représentent des investissements considérables. Cependant, mis en place de façon réfléchie, le recyclage constitue dans de nombreux cas de figure une solution économique fiable [102,113,146]. À ce sujet, Lindsey et coll. rapportent dans une étude de cas l'amortissement d'un système de recyclage par ultrafiltration en seulement 7 mois [102]. Selon Russo, dans le cas des procédés générant moins de 75 gallons (285 litres) d'effluents par semaine, il est sans doute préférable de faire appel à une société spécialisée dans le traitement des déchets [146].

8.0 ÉLÉMENTS DE LÉGISLATION

8.1 SIMDUT⁴³

Comme le soulignent McLaughlin et Zisman, l'obtention des fiches signalétiques des produits et équipements utilisés constitue la première étape dans l'établissement du cadre législatif de la mise en œuvre des nettoyeurs aqueux [113]. Ainsi, en vertu du Règlement (québécois) sur l'information concernant les produits contrôlés, tous les composants d'un mélange considérés « produit contrôlé » selon le Règlement (canadien) sur les produits contrôlés, et présents en quantité supérieure à 1 % ou 0,1 % selon le cas, doivent être mentionnés dans la fiche signalétique du mélange [58,63]. Cependant, comme il a été mentionné au § 3.6.5.1, les informations fournies sur les fiches signalétiques des nettoyeurs aqueux sont en général fragmentaires, voire insuffisantes en regard de la loi [164]. L'utilisateur se doit donc de rechercher d'autres sources d'informations, parmi lesquelles les fiches techniques des produits et des documents comme la présente monographie. L'étude conjointe du substrat destiné au nettoyage et des salissures potentiellement retrouvées permettra alors d'obtenir le portrait de la composition probable des effluents émis par le procédé de nettoyage (effluents dont la composition générale est décrite au § 7). L'analyse chimique des effluents est également une solution envisageable. La connaissance de la nature des effluents de nettoyage rend ainsi possible l'optimisation de leur gestion (mise en place de moyens de recyclage, sous-traitance) en fonction des contraintes législatives en vigueur.

Le tableau N° 14 présente la classification du SIMDUT des principaux composés décrits dans la présente monographie, assignée par le répertoire toxicologique de la CSST [143]. Les substances auxquelles a été attribuée une classification SIMDUT sont considérées des produits contrôlés en vertu du Règlement sur les produits contrôlés, et doivent donc être mentionnés sur les fiches signalétiques de tout produit les contenant en quantité supérieure à 1 % ou 0,1 % selon le cas.

Tableau N° 14 : Classification SIMDUT des principaux composants des nettoyeurs aqueux

Composé	Classification SIMDUT	Libellé de la classification
Dodécylbenzènesulfonate de sodium	D2B	Matière toxique ayant d'autres effets
Lauryléthersulfate de sodium	ND*	-
Nonylphénol éthoxylé	D2B	Matière toxique ayant d'autres effets
Hydroxyde de sodium	E	Matière corrosive
Hydroxyde de potassium	D1B, E	Matière toxique ayant des effets immédiats et graves, Matière corrosive
Carbonate de sodium	D2B	Matière toxique ayant d'autres effets
Bicarbonate de sodium	Non contrôlé	-
Métasilicate de sodium	ND	-
Sesquisilicate de sodium	D2B	Matière toxique ayant d'autres effets

⁴³ Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail

Composé	Classification SIMDUT	Libellé de la classification
Orthosilicate de sodium	ND	-
Borax	D2B	Matière toxique ayant d'autres effets
Orthophosphate de sodium	E	Matière corrosive
Pyrophosphate de sodium	D2B	Matière toxique ayant d'autres effets
Tripolyphosphate de sodium	Non contrôlé	-
Héxamétaphosphate de sodium	Non contrôlé	-
EDTA	D2B, E	Matière toxique ayant d'autres effets, Matière corrosive
NTA	D2A, E	Matière très toxique ayant d'autres effets, Matière corrosive
Gluconate de sodium	ND	-
Monoéthanolamine	B3 E	Liquide combustible, Matière corrosive
Diéthanolamine	ND	-
Triéthanolamine	ND	-
Nitrite de sodium	ND	-
Xylènesulfonate de sodium	Non contrôlé	-
d-limonène	D2B, B3	Matière toxique ayant d'autres effets Liquide combustible
Butoxy-2-éthanol	D1A, B3	Matière très toxique ayant des effets immédiats et graves, Liquide combustible

* Non disponible : Ceci ne signifie pas que le produit n'est pas contrôlé et ne doit pas posséder une classification SIMDUT, mais que le service du répertoire toxicologique n'a pas, au moment de l'étude, porté de jugement quant à cette classification.

8.2 Règlement sur la santé et la sécurité du travail

De façon générale, la santé et la sécurité des travailleurs sont régies au Québec par le Règlement sur la santé et la sécurité du travail [60].

L'utilisation des nettoyants aqueux est plus particulièrement en rapport avec les sections V et XV du RSST qui concernent la qualité de l'air et le bruit. Ainsi, bien que la dilution dans l'eau minimise leur possibilité de contamination atmosphérique, plusieurs composants potentiels des nettoyants aqueux (en particulier les solvants) possèdent des valeurs limites d'exposition (VEMP⁴⁴ ou VECD⁴⁵). Le tableau N° 15 présente ces valeurs limites pour les composés les plus susceptibles, selon les auteurs, d'entrer dans la composition de nettoyants aqueux (principalement des éthers de glycol).

⁴⁴ Valeur d'exposition moyenne pondérée

⁴⁵ Valeur d'exposition courte durée

Tableau N° 15 : Valeurs limites d'exposition de composés potentiellement présents dans les nettoyeurs aqueux [60]

Composé	Numéro CAS	VEMP (ppm)	VECD (ppm)
Acétate de 2-éthoxyéthanol	111-15-9	5	-
Acétate de 2-méthoxyéthanol	110-49-6	5	-
2-Butoxyéthanol	111-76-2	25	
2-Éthoxyéthanol	110-80-5	5	-
Éther méthylique du propylène glycol	107-98-2	100	150
2-Méthoxyéthanol	109-86-4	5	-
Monoéthanolamine	141-43-5	3	6
Diéthanolamine	111-42-2	3	-
Triéthanolamine	102-71-6	0,8	-

La section « bruit » du RSST concerne l'utilisation des nettoyeurs aqueux dans la mesure où les procédés employés pourraient générer des niveaux de bruits supérieurs aux normes édictées dans le Règlement. Parmi les différents équipements employés pour le nettoyage aqueux, les modèles fournissant de grandes quantités d'énergie mécanique sont probablement les plus bruyants. Les niveaux de bruit émis par les divers procédés de nettoyage aqueux ne sont cependant pas documentés dans la littérature. La seule mention retrouvée concerne l'évocation par Antonsson de dépassements instantanés de 85 dB lors d'une étude sur un procédé utilisant les ultrasons [16].

De façon moins spécifique, d'autres articles du RSST peuvent, dans certains cas, s'appliquer au nettoyage aqueux :

- Section VI Équipements individuels de protection respiratoire
- Section X Entreposage et manutention de matières dangereuses
 - § 3 Matières inflammables et combustibles
 - § 5 Matières toxiques
 - § 6 Matières corrosives

8.3 Rejets dans l'environnement

8.3.1 Dans l'atmosphère

Au Québec, le Règlement sur la qualité de l'atmosphère régit les émissions atmosphériques de contaminants. Parmi les composants potentiels des nettoyeurs aqueux, seuls les solvants sont concernés par cette réglementation [65]. Ainsi, l'article 12 de la section V du règlement (Émissions de composés organiques) limite la quantité permise de solvants organiques émis dans l'atmosphère au cours d'une journée. Il est à noter, que quelle que soit la nature du solvant utilisé, les conditions d'utilisation des nettoyeurs aqueux rendent virtuellement impossible le dépassement de la norme (la plus restrictive est de 14 kg par jour). Il en va de même pour le

Règlement relatif à l'assainissement de l'air de la Communauté urbaine de Montréal qui limite les émissions de substances organiques dans les opérations de dégraissage de pièces métalliques à 5 kg/h [36].

8.3.2 Effluents aqueux

Comme on l'a vu au § 7.1, plusieurs études, principalement étasuniennes, ont montré que les effluents directs de nettoyage aqueux ne rencontrent pas les normes de rejet dans les systèmes publics de traitement des eaux usées et doivent souvent être traités comme déchets dangereux [116,157,156].

Au Canada, la Loi canadienne sur la protection de l'environnement (LCPE) régit le rejet de contaminants dans l'environnement. Ainsi, en vertu de l'article 56, le Ministre peut contraindre une personne ou un groupe de personnes à mettre en place des mesures de prévention de la pollution lorsqu'une substance est considérée toxique [59]. Aucun composant potentiel des nettoyeurs aqueux ne fait partie de la liste actuelle des substances toxiques en vertu de la LCPE. Cependant, trois éthers de glycol (le 2-éthoxyéthanol, le 2-méthoxyéthanol et le 2-butoxyéthanol) ainsi que le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés (les nonylphénols éthoxylés), font partie de la LSIP2, ou deuxième liste des substances d'intérêt prioritaire. Cette liste contient les produits dont le caractère toxique selon la Loi doit être évalué de façon prioritaire [59]. En ce qui concerne le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés, un rapport d'évaluation préliminaire soumis aux commentaires du public propose de classer ces substances comme toxiques selon la LCPE [14]. À ce sujet, la législation torontoise concernant les rejets dans les égouts, mise à jour récemment, interdit dorénavant l'émission d'effluents contenant plus de 0,01 mg/L de nonylphénols éthoxylés ou 0,001 mg/L de nonylphénol [30].

Au Québec, les rejets de substances dans l'environnement sont régis par la Loi sur la qualité de l'environnement. Ainsi, selon l'article 20, « nul ne doit émettre, déposer, dégager ou rejeter ni permettre l'émission, le dépôt, le dégagement ou le rejet dans l'environnement d'un contaminant au-delà de la quantité ou de la concentration prévue par le règlement du gouvernement » [62]. Le rejet d'effluents directement dans l'environnement est contrôlé par deux règlements découlant de la loi précédente : Le Règlement sur l'évaluation et l'examen des impacts sur l'environnement, et le Règlement sur les attestations d'assainissement en milieu industriel, qui obligent certaines catégories d'établissements (annoncées par décret) à obtenir une autorisation d'émission ou encore dans certains cas à réaliser une étude complète d'impact environnemental [61,64]. Sur le territoire de la CUM⁴⁶, à la différence du reste du Québec, les rejets directs sont régis par le règlement 87 relatif aux rejets des eaux usées dans les réseaux d'égout et les cours d'eau [36].

En ce qui concerne les rejets dans les systèmes publics de traitement des eaux usées, les effluents doivent être conformes aux règlements édictés par chaque municipalité. L'absence de conformité implique la prise en charge des effluents par des sociétés spécialisées dans le traitement d'effluents contaminés. Le tableau N° 16 fournit les normes en vigueur dans la CUM en ce qui concerne les émissions dans les cours d'eau et réseaux pluviaux, ainsi que dans les égouts. Seules les exigences pertinentes en regard du nettoyage aqueux sont citées.

⁴⁶ Communauté urbaine de Montréal

Tableau N° 16 : Exigences de la CUM en matière d'effluents aqueux [37]

Rejet dans les égouts unitaires ou domestiques (interdiction)	Rejet dans les cours d'eau et réseaux d'égouts pluviaux (interdiction)
Liquide ou substance de T° > 65 °C	Liquide ou substance de T° > 65 °C
Liquide ou substance de pH < 6 ou > 10,5	Liquide ou substance de pH < 6 ou > 9,5
> 30 mg/L d'huiles et graisses non polaires	> 15 mg/L d'huiles et graisses totales
> 150 mg/L d'huiles et graisses totales	> 30 mg/L matières en suspension
> 2 mg/L cadmium total	> 0,1 mg/L cadmium total
> 5 mg/L cuivre total	> 1 mg/L chrome total
> 5 mg/L chrome total	> 1 mg/L cuivre total
> 5 mg/L étain total	> 1 mg/L étain total
> 5 mg/L nickel total	> 1 mg/L nickel total
> 10 mg/L zinc total	> 0,1 mg/L plomb total
> 2 mg/L plomb total	> 1 mg/L zinc total
	> 1500 mg/L chlorures totaux
	> 17 mg/L fer total
	> 1500 mg/L sulfates totaux
	> 1 mg/L phosphore total
	DBO ₅ > 30 mg/L

De plus, en vertu de l'article 15 de la section IV « Permis de déversement d'eaux usées industrielles », un permis de déversement doit être accordé pour tout déversement d'eaux usées industrielles dans un ouvrage d'assainissement (comprenant égouts, station de pompage ou d'épuration) lorsque les effluents contiennent une ou plusieurs substances inscrites en italique dans le tableau N° 16. L'article 13 du Règlement interdit enfin toute dilution d'effluents visant à rencontrer les normes qui y sont édictées [37].

8.3.3 Déchets solides

Quel que soit le système utilisé, le nettoyage aqueux génère dans la plupart des cas un certaine quantité de déchets autres que des effluents aqueux. Ces déchets comprennent par exemple les huiles récupérées par un système d'écumage, les boues résiduelles ou encore diverses formes de filtres usagés (membranes, cartouche, dérouleur). Bien que leur quantité soit en général très faible, les déchets du nettoyage aqueux doivent être gérés conformément au Règlement sur les matières dangereuses en vigueur au Québec, découlant de la Loi sur la qualité de l'environnement. Ainsi selon le Règlement : « Il est interdit d'émettre, de déposer, de dégager ou de rejeter une matière dangereuse dans l'environnement ou dans un système d'égout, ou d'en permettre l'émission, le dépôt, le dégagement ou le rejet, à moins que l'opération ne soit réalisée en conformité avec la Loi sur la qualité de l'environnement » et « Nul ne peut expédier une matière dangereuse résiduelle à quiconque n'est pas autorisé à recevoir une telle matière en vertu de la Loi sur la qualité de l'environnement » [66]. Les articles suivants font partie des critères définissant une « matière dangereuse » et semblent aux auteurs les plus pertinents en regard du nettoyage aqueux :

Est considérée une matière dangereuse :

Chapitre I article 2

Toute matière qui, lorsque mise à l'essai conformément à la méthode prévue dans la Liste des méthodes d'analyses relatives à l'application des règlements découlant de la Loi sur la qualité de l'environnement publiée par le ministère de l'Environnement et de la Faune, produit un lixiviat contenant un contaminant dont la concentration est supérieure à l'une des normes prévues ci-après:

CONCENTRATIONS MAXIMALES D'UN CONTAMINANT DANS UNE MATIÈRE LIQUIDE OU DANS LE LIXIVIAT D'UNE MATIÈRE SOLIDE

Contaminants	Normes (mg/L)*
Arsenic	5,0
Baryum	100
Bore	500
Cadmium	0,5
Cyanures totaux	20
Chrome	5,0
Fluorures totaux	150
Mercuré	0,1
Nitrates + nitrites	1000
Nitrites	100
Plomb	5,0
Sélénium	1,0
Uranium	2,0

* Les normes sont exprimées en milligrammes (mg) de contaminant par litre (L) de matière liquide ou de lixiviat de matière solide.

Chapitre I article 5

toute matière et tout objet ne contenant comme matière dangereuse que 3% ou plus en masse d'huile ou de graisse

Chapitre I article 8

toute autre matière ou objet dont la surface est contaminée par une huile, une graisse ou une autre matière dangereuse.

De plus, selon l'article 3 du Chapitre 1, une substance est considérée une « matière toxique » et donc une « matière dangereuse » si elle est toxique en vertu du Règlement (canadien) sur les produits contrôlés. Le ministère de l'environnement se réfère au service du répertoire toxicologique de la CSST pour la classification SIMDUT. À titre d'illustration, cela signifie que si un déchet contient plus de 1 % d'une des substances citées au tableau 14 possédant une

classification SIMDUT et indiquant un composé toxique (catégories D1 et D2), il doit être considéré comme une matière dangereuse.

Le chapitre III du Règlement sur les matières dangereuses régit l'utilisation des matières dangereuses à des fins énergétiques. Il permet notamment, dans certaines conditions, d'utiliser des huiles de récupération comme source d'énergie. Les normes et procédures d'entreposage et de stockage des matières dangereuses sont définies aux chapitres III et IV du Règlement.

9.0 DISCUSSION

9.1 Aspects techniques

Les nettoyeurs aqueux, ou détergents industriels, sont actuellement proposés sur le marché des dégraissants industriels pour pièces métalliques comme solution de rechange face aux solvants chlorés et aux coupes pétrolières encore majoritaires dans ce domaine. Le marché des nettoyeurs aqueux s'est considérablement développé aux États-Unis depuis 1996, sous l'impulsion de la réglementation californienne limitant de façon drastique l'utilisation des produits contenant des COV (famille dont font partie certains solvants mentionnés plus haut). Grâce à ces restrictions concernant les solvants traditionnels, de nombreux produits et systèmes de nettoyage à base d'eau sont aujourd'hui disponibles sur le marché [158].

À la différence des solvants classiques, qui dissolvent la plupart des contaminants organiques au moyen de procédés simples et ne laissent, en général, pas de résidu sur les pièces en fin de nettoyage, les nettoyeurs aqueux agissent sur les salissures par plusieurs mécanismes physico-chimiques spécifiques qui réduisent le spectre de contaminants que peut nettoyer un même mélange. Ils nécessitent également un apport énergétique externe sous forme thermique ou mécanique, et exigent dans certains cas des étapes supplémentaires de séchage et de rinçage. Plusieurs auteurs soulignent que cette spécificité des nettoyeurs aqueux suppose une attention particulière à porter à tout processus de substitution les mettant en jeu [45,86,91,165]. Ainsi, selon Wolf, les 5 paramètres clés définissant l'efficacité d'un détergent industriel sont : la préparation utilisée et sa dilution, la température d'utilisation, la durée du nettoyage, l'énergie mécanique apportée au système et l'efficacité des systèmes auxiliaires, qui assurent une exposition adéquate des pièces au produit, à la solution de rinçage et au procédé de séchage [165].

L'optimisation de ces paramètres sera facilitée par l'examen attentif des besoins particuliers de l'entreprise en ce qui concerne les points suivants :

1. *Quel type de substrat faut-il nettoyer ?* La préparation doit bien sûr être choisie en fonction des incompatibilités chimiques des matériaux et de leur potentiel de corrosion. La plupart des grands fabricants indiquent d'ailleurs ce type de renseignement sur les fiches techniques de leurs produits. L'équipement utilisé doit également être choisi pour ne pas entraîner de contraintes physiques susceptibles de causer des dommages aux pièces, et pour permettre l'accès de la solution à la pièce entière. Ainsi, l'emploi de systèmes à immersion, à ultrasons ou d'équipements à aspersion dont les buses sont placées de façon précises, est recommandé dans le cas de pièces à géométrie complexe.

2. *Quelles salissures faut-il enlever ?* Encore une fois la préparation est critique et doit être formulée pour enlever spécifiquement et efficacement le spectre de salissures potentiellement rencontrées. Ainsi, les lubrifiants minéraux sont dissous et dispersés par de fortes concentrations de tensioactifs non ioniques. Un mélange à forte composante anionique est plus efficace contre les particules. Les graisses sont disloquées par la solubilisation en milieu alcalin des agents gélifiants qui les composent. Dans le cas de salissures séchées ou polymérisées, l'emploi d'équipements plus agressifs comme les systèmes à aspersion peut également être nécessaire.
3. *Quels sont les besoins fonctionnels postnettoyage des pièces ?* L'étude de ces besoins va permettre de savoir si, par exemple, le séchage et le rinçage des pièces est réellement nécessaire au succès de la suite du procédé industriel. Ainsi, lorsque l'unique préoccupation concerne la corrosion des pièces, l'utilisation de silicates, qui laissent une couche de passivation sur leur surface, permet d'éliminer ces étapes coûteuses.
4. *De quelle souplesse dispose-t-on dans l'organisation du travail entourant l'opération de nettoyage ?* Cette question est particulièrement importante à poser, notamment parce que l'usage des nettoyeurs aqueux a souvent été associé à une durée de nettoyage plus importante que pour les solvants. Ce fait, qui est vrai si l'on compare une fontaine de nettoyage à solvant au même équipement utilisant une préparation détergente pour nettoyer des pièces très contaminées, ne doit pas obscurcir l'éventail des possibilités disponibles pour palier ce désavantage apparent. Ainsi, par exemple, l'utilisation de systèmes à immersion ou à aspersion ne requiert qu'une main d'œuvre minimale et réduit considérablement le temps passé à nettoyer des pièces pour un travailleur. Ces systèmes, combinés à une réorganisation minimale du processus mettant en jeu le nettoyage, ont permis dans de nombreux cas de réduire considérablement les coûts de main d'œuvre associés au nettoyage [157,166].

Une fois les équipements et le type de préparation déterminés, il est bien sûr nécessaire d'effectuer des tests à petite échelle pour s'assurer de leur efficacité et choisir la solution optimale [91,113]. McLaughlin et Zisman proposent des méthodes de test simplifiées, et à très petite échelle, qui simulent les différents systèmes de nettoyage aqueux [113].

L'importance des étapes mentionnées précédemment dans la mise en place d'un système employant des nettoyeurs aqueux est illustrée par le cas des services publics de la ville de Los Angeles. Sous la pression législative indiquée plus haut, cette administration a remplacé dans toutes ses unités de mécanique les systèmes de nettoyage par fontaine à solvant par des systèmes équivalents mais utilisant des préparations détergentes, fournis par le même fabricant. Cette opération s'est très rapidement révélée un échec partiel puisque dans plusieurs services, le nettoyage n'était pas aussi efficace et prenait plus de temps qu'avec les anciens produits. Une étude a alors été menée pour analyser les besoins spécifiques à chaque service et a conduit à la mise en place d'équipements et de produits adaptés aux différentes exigences, comprenant notamment des unités ultrasoniques et d'aspersion. L'évaluation subséquente de ces nouvelles solutions a révélé leur viabilité, tant en ce qui concerne l'efficacité, qui dans plusieurs cas était supérieure aux solvants, que les coûts, qui ont été réduits jusqu'à 35 000 \$ US par an suivant les cas. De nombreuses autres études de cas sont décrites dans la littérature, dans plusieurs secteurs industriels comme la réparation automobile, l'aéronautique, la maintenance et l'électronique. Ces études concluent toutes à l'atteinte d'efficacités de nettoyage satisfaisantes et, pour la plupart, à des réductions de coût, en général dus à la diminution du temps de travail consacré au

nettoyage. Les auteurs soulignent cependant que, le plus souvent, l'usage des nettoyants aqueux, bien qu'avantageux économiquement à moyen terme, requiert un investissement initial supérieur aux méthodes de nettoyage classique [57,70,115,116,138,157,156,166]. Le logiciel SAGE (« Solvent Alternatives Guide »), édité par le Research Triangle Institute (Research Triangle Park, NC) et disponible sur le Web, constitue un outil de choix dans la sélection d'un nettoyant en fonction des salissures et substrats mis en œuvre [4].

9.2 Aspects toxicologiques

Très peu de données ont été trouvées dans la littérature quant à la toxicologie des nettoyants aqueux en tant que préparation, possiblement en raison de l'impression d'innocuité reliée à des produits principalement issus de l'industrie des détergents domestiques. Les nettoyants décrits dans ce travail diffèrent cependant par plusieurs aspects des préparations domestiques, notamment la concentration des agents actifs, le pH d'utilisation et l'emploi pour certains d'entre eux d'additifs particuliers comme les solvants.

9.2.1 Exposition en milieu de travail

La littérature portant sur l'exposition aux nettoyants aqueux en milieu de travail est extrêmement limitée [167]. Seule une étude portant sur l'utilisation potentielle des métabolites des éthers de glycol à longue chaîne comme biomarqueurs de l'exposition a été identifiée. Les auteurs de cette étude ont observé une augmentation significative de la quantité d'un métabolite du 2-butoxyéthoxyéthanol dans l'urine des travailleurs de deux imprimeries dans lesquelles un nettoyant à base d'eau contenant entre 10 et 15 % de 2-butoxyéthoxyéthanol, un éther de glycol très peu volatil, était utilisé [55]. Malgré son intérêt, cette étude n'est pas réellement applicable aux nettoyants aqueux tels que définis dans cette monographie, leur teneur en solvant après dilution dépassant rarement 1 ou 2 %. Le produit utilisé dans l'étude en question devrait plutôt être classifié dans la catégorie des nettoyants semi-aqueux.

Il est possible de dégager deux circonstances différentes pouvant donner lieu à une exposition aux nettoyants aqueux.

1. *Exposition au produit concentré (liquide ou en poudre).* L'exposition des travailleurs peut avoir lieu lors du changement de la solution de nettoyage ou de l'alimentation d'un système en continu. Ce potentiel d'exposition semble limité car le nettoyage aqueux est, pour la plupart des systèmes, caractérisé par une durée de vie prolongée des solutions de nettoyage (un remplacement mensuel dans le cas des fontaines de nettoyage constitue une fréquence maximale, les systèmes actuels tendant plutôt vers des durées de vie supérieures à 6 mois et pouvant atteindre une année [116]). De plus les systèmes en continu sont le plus souvent alimentés par des systèmes de pompage automatique du concentré. L'exposition par inhalation peut avoir lieu lors de la manipulation de poudres formant un aérosol ou dans le cas d'une évaporation partielle des solvants présents dans un concentré liquide. Dans ces deux derniers cas, l'exposition restera limitée par la courte durée de ce type de manipulation. En ce qui concerne la composition des produits concentrés, nous avons vu qu'on peut y retrouver jusqu'à 15 % de tensioactifs divers,

jusqu'à 60 voire 70 % d'agents de pH, et jusqu'à 10 % de solvants, les autres additifs étant présents en teneurs inférieures à 5 %.

2. *Exposition au produit dilué.* L'exposition aux nettoyeurs aqueux à la concentration d'utilisation peut se produire suivant plusieurs scénarios en fonction des systèmes utilisés. Dans les systèmes de fontaine ou d'immersion, les pièces étant manipulées par les travailleurs, la voie d'exposition la plus probable est la voie cutanée, bien que les yeux puissent être atteints par des éclaboussures et que certains composés volatils présents puissent être absorbés par inhalation. Wolkoff et coll. rapportent une étude en laboratoire qui a mis en évidence des concentrations de butoxyéthanol de l'ordre de 20 mg/m³ dans une pièce peu ventilée et durant 60 minutes après que le plancher ait été ciré avec un produit concentré contenant 8 % de ce composé [167]. Cet exemple, s'il ne représente pas vraiment les conditions d'opération des nettoyeurs aqueux, met en évidence la possibilité d'évaporation en quantité significative de composés pourtant dilués dans l'eau. De plus, les fontaines de nettoyage et les systèmes à immersion sont souvent chauffés aux alentours de 40°C. Dans les systèmes à aspersion, qui sont fermés mais dont les températures d'utilisation peuvent atteindre 90°C, l'exposition la plus probable aura lieu lors de l'ouverture des appareils et de la récupération des pièces propres. En effet, si cette ouverture est trop rapprochée dans le temps de la fin du cycle de nettoyage de l'équipement, il pourra y avoir formation de brouillards et / ou de vapeurs de solution nettoyante. En fonction des systèmes utilisés et des performances requises, les dilutions dans la solution nettoyante sont très variables (les valeurs de dilution les plus extrêmes trouvées dans la littérature variaient de 3 à 100) mais se situent en moyenne entre 5 et 20 % de produit dilué dans l'eau, les dilutions les plus faibles se retrouvant dans les systèmes à fontaine. Il faut également souligner que dans ce cas les salissures issues des pièces font partie de l'exposition potentielle.

9.2.2 Impacts sur la santé des nettoyeurs aqueux

D'une manière générale, on peut considérer que les tensioactifs utilisés dans les nettoyeurs aqueux possèdent une faible toxicité systémique, aiguë comme chronique, ainsi qu'une faible absorption dans l'organisme. Ces composés sont, pour la plupart, des irritants cutanés et oculaires. Les tensioactifs anioniques de type sulfate et sulfonate sont les plus susceptibles de conserver des effets irritants aux dilutions retrouvées dans les solutions de nettoyage. Des incertitudes subsistent quant au pouvoir allergène de certains tensioactifs, potentiellement relié à leur dégradation au cours du temps.

En ce qui concerne les agents de pH, l'irritation reliée au caractère irritant ou corrosif des solutions de pH élevé (entre 11 et 12 suivant la réserve alcaline) constitue le potentiel toxique principal de ces composés dans les nettoyeurs aqueux. L'utilisation des borates est cependant problématique si l'on considère leurs effets sur le système reproducteur. Cependant, l'exposition est probablement très réduite au vu de la faible absorption des borates par les voies d'exposition principales des nettoyeurs aqueux.

Parmi les agents de séquestration décrits dans cette étude, le gluconate de sodium ne semble pas posséder de potentiel toxique. Le NTA est classé cancérigène possible par le CIRC. Cependant, son passage dans l'organisme est improbable si l'on considère les faibles concentrations

auxquelles on le retrouve dans les solutions détergentes et l'absence d'absorption percutanée. Les effets de l'EDTA sur la reproduction, rapportés à très forte dose et de façon contradictoire, ne permettent pas de conclure sur son potentiel reprotoxique. Cependant, compte tenu du fait que ce composé ne sera pas absorbé de façon significative dans l'organisme, on peut qualifier de négligeable le risque posé par l'EDTA en milieu de travail en ce qui concerne ce type d'effet.

Les éthanolamines sont absorbées par voie cutanée. Plusieurs cas de dermatite allergique ont été attribués à leur présence dans des détergents. La diéthanolamine et la triéthanolamine sont également susceptibles, de façon endogène et exogène, de réagir avec des composés azotés oxydants, particulièrement les nitrites et autres oxydes d'azote, pour former la N-nitrosodiéthanolamine, substance classée cancérigène possible par le CIRC. Les nitrites, également employés comme agents anticorrosion, sont toxiques par ingestion mais ne seront pas absorbés de façon significative lorsqu'utilisés dans les nettoyeurs aqueux d'après les voies d'exposition décrites plus haut. Ces composés sont susceptibles de réagir avec certaines éthanolamines pour former la N-nitrosodiéthanolamine, classée cancérigène possible par le CIRC.

Les éthers de glycol, bien que présents en concentrations limitées dans les nettoyeurs aqueux, pénètrent l'organisme par inhalation et par voie cutanée. Ils sont pour la plupart toxiques pour le système sanguin ainsi que pour le système reproducteur et le développement. Seuls les éthers de glycol dérivés du propylène glycol et dont la fonction alcool est secondaire ne possèdent pas d'effet toxique significatif.

Dans les conditions d'utilisation des nettoyeurs aqueux, il est possible de conclure que le d-limonène présente peu de risque toxique et le xylènesulfonate de sodium n'en présente pas.

9.2.3 Synthèse

Finalement, il apparaît difficile de se prononcer de façon définitive sur les risques à la santé posés par les nettoyeurs aqueux. En effet, ces produits forment des mélanges complexes dont la composition n'est connue que de façon approximative, et à propos desquels les études sont extrêmement limitées, tant du point de vue de la toxicité que de l'exposition en milieu de travail. Cependant, considérant les faibles concentrations mises en jeu et le faible potentiel d'exposition pour la majorité des substances présentes dans ces produits, il est possible de conclure à l'absence, dans la plupart des cas, d'un risque toxique significatif des nettoyeurs aqueux. Les préparations fortement alcalines, ou contenant des proportions importantes de tensioactifs anioniques de type sulfate ou sulfonate, peuvent néanmoins causer des effets d'irritation aigus ou chroniques, de type cutané ou respiratoire selon les cas. L'absence de données concernant l'exposition réelle en milieu de travail aux nettoyeurs aqueux nécessite finalement la prudence, notamment par le port d'équipements de protection cutanée, lorsque les préparations contiennent des éthers de glycol, du NTA, ou des éthanolamines, particulièrement lorsque des nitrites leur sont associés, ou encore lorsque le pH d'utilisation est élevé. Un dernier point important à souligner concerne le caractère non exhaustif de la liste de composés présentés ici. Bien que ces composés constituent selon les auteurs les substances les plus souvent rencontrées actuellement sur le marché, d'autres peuvent être utilisées. Leurs effets potentiels, ainsi que ceux des salissures et des substrats mis en jeu, doivent également être étudiés.

9.3 Aspects environnementaux

9.3.1 Effets environnementaux des composants des nettoyants aqueux

L'entrée dans l'environnement des divers composants des nettoyants aqueux s'effectue principalement par le biais des effluents de stations de traitement des eaux usées ou encore directement dans les cours d'eau. En effet, les solvants, qui pourraient être émis dans l'atmosphère, sont trop dilués dans les nettoyants aqueux pour constituer une source significative d'émission atmosphérique.

La plupart des tensioactifs utilisés actuellement dans les nettoyants aqueux seront facilement dégradés dans les stations de traitement des eaux, les cours d'eau et le sol. Les copolymères polyoxyalkylène (POA) et les alkylphénols éthoxylés (APE), qui sont actuellement très répandus sur le marché des nettoyants aqueux, semblent en revanche peu biodégradables. Le cas des APE est particulier, car malgré une dégradation primaire complète et rapide, leur biodégradation ultime est limitée et leurs métabolites primaires (principalement les alkylphénols) ont tendance à persister dans l'environnement. La biodégradation des alkylphénols dans les systèmes de traitement des eaux usées fait d'ailleurs l'objet d'une controverse scientifique entre l'Europe et les États-Unis [139]. On retrouve les tensioactifs dans les cours d'eau le plus souvent à des teneurs inférieures à quelques dizaines de $\mu\text{g/L}$, bien que des mesures dépassant le mg/L soient rapportées dans certains lieux lourdement contaminés [80,154]. Ces concentrations sont pour la plupart en dessous des seuils de toxicité aiguë pour la faune et la flore aquatique mais la variabilité des concentrations et des résultats écotoxicologiques rend incertaine la conclusion quant au risque relié à la toxicité chronique des tensioactifs [97]. Les alkylphénols éthoxylés présentent un risque écotoxicologique particulier car leurs métabolites semblent capables de s'accumuler pour atteindre des concentrations toxiques. Celles-ci, qui sont environ dix fois plus faibles que les seuils de toxicité des substances mères, sont atteintes, voire dépassées, dans plusieurs cours d'eaux. Les alkylphénols éthoxylés et leurs métabolites sont, de plus, soupçonnés d'agir comme perturbateurs endocriniens, et des actions légales en vue de limiter leur utilisation sont en cours d'élaboration en Europe et aux États-Unis [139]. Miles-Richardson et coll. soulignent que les teneurs en APE et AP mesurées actuellement dans la plupart des cours d'eau nord-américain correspondent à des seuils de toxicité sublétales et comportementales, dont la signification à l'échelle des populations est mal connue [114]. Les POA, qui sont peu biodégradés, semblent également peu toxiques pour la flore et la faune, mais certains résultats sont contradictoires et le nombre d'études écotoxicologiques portant sur les POA est encore très limité [18].

La plupart des agents de pH utilisés dans les nettoyants aqueux (hydroxydes, carbonates, silicates, borates) ne semblent pas, en dehors de leur alcalinité, posséder de potentiel d'action nuisible sur l'environnement si leurs solutions sont neutralisées avant la décharge. Les phosphates causent l'eutrophisation des rivières et lacs, mais peuvent être éliminés dans les systèmes de traitement des eaux usées.

Les séquestrants décrits dans la présente monographie (NTA, EDTA, gluconate de sodium, succinatetartrates) sont tous biodégradables et peuvent être considérés « pratiquement non toxiques » pour la faune et la flore en vertu de la classification de l'EPA [38]. Il semble, malgré

le peu de données disponibles à ce sujet, que l'EDTA et le NTA, en raison de la stabilité des chélates qu'ils forment, se lient aux métaux lourds dans les stations d'épuration et passent dans les effluents sous forme de complexes [151].

Les éthanolamines et les nitrites ne possèdent pas d'effets environnementaux nuisibles. Cependant, la diéthanolamine et la triéthanolamine peuvent former des nitrosamines par réaction avec des composés azotés oxydants (dont les nitrites). Certaines nitrosamines sont considérées comme des cancérigènes possibles par le CIRC.

Les solvants le plus souvent utilisés dans les nettoyeurs aqueux ne sont pas toxiques pour la faune ou la flore, et ne persistent pas dans l'environnement [21,41].

9.3.2 Effluents de nettoyage

Le nettoyage aqueux génère des effluents dont les caractéristiques varient en fonction de la préparation utilisée, des salissures enlevées, du substrat nettoyé et de l'équipement employé. Certains éléments susceptibles de nuire à l'environnement sont retrouvés dans la plupart de ces effluents :

- Alcalinité
- Huiles et graisses
- Matières solides en suspension
- Composés organiques dissous
- Métaux lourds (le plus souvent plomb et cadmium)

Leur présence nécessite la mise en place de mesures de prévention de la pollution qui comprennent : neutralisation de l'alcalinité, récupération de l'huile (filtration, écrémage, coalescence, ultra- et microfiltration), récupération des matières solides (filtration), récupération des métaux dissous (résines échangeuses d'ions). Ces différentes mesures permettent non seulement de prévenir l'émission dans l'environnement d'effluents toxiques, mais aussi d'optimiser l'efficacité et la durée de vie des nettoyeurs aqueux. Ainsi, les différents procédés de recyclage utilisables pour le nettoyage aqueux visent à séparer les contaminants de la solution de nettoyage contenant les agents actifs, pour améliorer la durée de vie de cette dernière et donc réduire le taux d'émission des effluents. Ils permettent également la purification des effluents avant émission dans l'environnement.

Dans la plupart des cas, les effluents directs de nettoyage aqueux ne sont pas conformes aux normes légales d'émission dans les cours d'eau ou dans les systèmes publics de traitement des eaux usées et doivent être soit purifiés avant la décharge, soit envoyés à des sociétés spécialisées. Les moyens de recyclage mentionnés plus haut permettent cependant de limiter de façon drastique la quantité d'effluents générés par le nettoyage [113,117].

9.3.3 Synthèse

Finalement, l'impact potentiel des nettoyeurs aqueux sur l'environnement apparaît principalement relié aux effluents aqueux qu'ils génèrent. Malgré la variabilité de leur composition, ces effluents seront le plus souvent nuisibles pour l'environnement s'ils sont émis directement dans les cours d'eau, principalement en raison de leur alcalinité et de leur concentration en matières organiques particulières ou dissoutes. À ce sujet, il semble important de préciser que les technologies utilisées dans les stations d'épuration des eaux québécoises sont variables et qu'elle ne comportent pas toutes un système de traitement secondaire (digestion bactérienne) ou tertiaire (élimination de composés chimiques spécifiques comme les phosphates). À titre d'illustration, la station d'épuration qui dessert l'île de Montréal ne comporte ni traitement biologique, ni traitement tertiaire des eaux usées. Il se limite à la réduction de la quantité de matières solides en suspension par floculation et écumage des huiles [129,137]. La limitation au minimum de la contamination des effluents rejetés dans les égouts est donc particulièrement critique. Elle peut être accomplie par la réduction de la quantité d'effluents rejetés, par leur traitement préliminaire par des systèmes spécifiques ou des sous-traitants, ou encore, préférablement, par l'utilisation de produits contenant des composants dont les impacts environnementaux sont jugés faibles. À cet égard, la présence dans les nettoyeurs aqueux de phosphates, de NTA ou d'EDTA, ou encore de certains tensioactifs comme les alkylphénols éthoxylés, devrait être réduite pour limiter leurs effets sur l'environnement.

10.0 PERSPECTIVES ET AXES POTENTIELS DE RECHERCHE

Comme le soulignent Wolkoff et coll., les données sont extrêmement limitées en ce qui concerne l'exposition aux détergents industriels en milieu de travail [167]. Des études devraient donc être conduites d'une part pour développer une méthodologie spécifique d'évaluation de l'exposition à ces produits (dont le caractère de mélange complexe dilué dans l'eau est une caractéristique fondamentale), et d'autre part pour évaluer l'exposition dans différents milieux de travail afin notamment d'estimer la participation relative des différentes voies de contact avec l'organisme (peau, yeux, voies respiratoires) et l'ampleur de l'exposition dans différents scénarios (exposition au produit concentré par rapport au produit dilué). En particulier, puisque la loi de Henry⁴⁷ montre de façon théorique que des solvants organiques, mêmes dilués à quelques pour-cent dans l'eau, peuvent former des vapeurs en quantité significative, il serait intéressant d'évaluer de façon précise et dans différentes conditions d'utilisation (fontaine de nettoyage, ouverture d'appareils chauffés) à quelles quantités de ces substances les travailleurs sont exposés.

De plus, des études devraient être menées pour évaluer les effets potentiels des préparations détergentes sur la santé des travailleurs. Comme on l'a vu, ces produits sont constitués de mélanges complexes de substances dont les caractéristiques toxicocinétiques et toxicodynamiques sont distinctes. Il est donc difficile d'estimer à priori leurs effets toxiques, plus particulièrement les interactions qui peuvent avoir lieu entre plusieurs agents. La conduite d'études de toxicité sur la multitude de préparations disponibles n'étant pas réaliste, la solution pourrait venir de l'élaboration d'une méthodologie d'analyse de risque dont les paramètres

⁴⁷ Loi de Henry : Cette loi détermine la propension d'une substance en solution diluée à se retrouver dans l'atmosphère environnante sous forme de vapeur.

d'entrée seraient les types de substances entrant dans la composition des produits et leur concentration.

Finalement, une collaboration approfondie devrait être mise en place entre les intervenants en santé au travail, en toxicologie et en environnement d'une part, et les formulateurs de produits nettoyeurs aqueux d'autre part afin d'introduire dès la fabrication des mélanges la prise en compte des effets délétères possibles des diverses composantes. Cette collaboration pourrait être calquée sur celle amorcée par l'agence étasunienne de protection de l'environnement avec l'industrie des détergents aux États-Unis [126]. L'examen de la littérature technique dans ce domaine montre en effet que la plupart des agents présents dans les nettoyeurs aqueux et possédant des propriétés toxiques ou écotoxiques préoccupantes peuvent être remplacés par des substances plus sûres, tout en conservant une efficacité fonctionnelle satisfaisante. Un exemple précis de cet état de fait est l'utilisation des éthers de glycol dérivés du propylène glycol et de fonction alcool secondaire à la place des éthers dérivés de l'éthylène glycol ou du propylène glycol et de fonction alcool primaire.

11.0 CONCLUSION GÉNÉRALE

Considérant les aspects techniques, toxicologiques et environnementaux, les nettoyeurs aqueux sont des substituts acceptables des produits traditionnels comme les coupes pétrolières et les solvants chlorés, et devraient être considérés en premier lieu lors d'un processus de substitution. Il est cependant important de souligner que la réussite technique de leur mise en œuvre sera fortement reliée au soin apporté au processus de sélection de la préparation nettoyante et de l'équipement approprié. De plus les nettoyeurs aqueux ne sont pas sans danger et peuvent provoquer l'irritation cutanée et, dans certains cas, l'allergie. Il est donc important de limiter l'exposition des travailleurs à ces produits, particulièrement dans le cas des préparations contenant des substances soupçonnées d'effets toxiques à long terme. L'utilisation de systèmes de recyclage appropriés ou, le cas échéant, le recours à des sociétés spécialisées dans le traitement des effluents aqueux permettra de plus l'élimination des nuisances possibles pour l'environnement. La diversité des préparations et des ingrédients est une caractéristique des nettoyeurs aqueux. Elle devrait permettre aux utilisateurs d'intégrer les préoccupations toxicologiques et environnementales dans le choix d'un produit. Le tableau N° 19 de l'annexe II présente à ce sujet les critères de trois organismes de certification environnementale concernant la santé des travailleurs et la protection de l'environnement, auxquels doivent répondre des préparations détergentes pour être certifiées [13,117,155]. La certification est également conditionnelle au respect de critères techniques d'efficacité de nettoyage, qui ne sont pas présentés en annexe II.

La substitution des solvants représente souvent un compromis entre des aspects techniques, environnementaux, toxicologiques et de sécurité du travail. Les nettoyeurs aqueux ne font pas exception à cette règle. Bégin et Gérin proposent une démarche systématique qui permet de planifier de façon rigoureuse le processus de substitution [22].

12.0 REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur Réjean Frenette, chimiste à la société Dean & Cie (Pointe-Claire, QC) pour son aide précieuse concernant la composition des nettoyants aqueux et l'état actuel du marché québécois dans ce secteur. Les auteurs remercient également Mme Ginette Truchon, Ph.D, toxicologue à l'IRSST, pour sa relecture critique de la partie toxicologique de cette monographie.

13.0 BIBLIOGRAPHIE

- [1] Advisory Committee on Existing Chemicals of Environmental Relevance (BUA) (1998) **Ecotoxicology of selected surfactants for the detergent and cleanser sector**. Hirzel Verlag, Stuttgart
- [2] Althouse, A.D. (1984) **Modern Welding**. The Goodheart-Willcox Company, Inc., South Holland, IL
- [3] Anderson, R.L.; Bishop, W.E.; Campbell, R.L. (1985) A review of the environmental and mammalian toxicology of nitrilotriacetic acid. **CRC Critical Toxicology Reviews** 15 (1): 102
- [4] Anonymous **SAGE: Solvent Alternatives Guide** (Dernière mise à jour: 2001/01/09), Research Triangle Institute
page consultée le 2001/01/16
<http://clean.rti.org/>
- [5] Anonymous **HSDB Hazardous Substances Data Bank : Sodium hexametaphosphate** (Dernière mise à jour: 00/02/08), National Library of Medicine
page consultée le 01/04/10
<http://toxnet.nlm.nih.gov>
- [6] Anonymous **HSDB Hazardous Substances Data Bank : Tetrasodium pyrophosphate** (Dernière mise à jour: 00/06/12), National Library of Medicine
page consultée le 01/04/10
<http://toxnet.nlm.nih.gov>
- [7] Anonymous **HSDB Hazardous Substances Data Bank : Trisodium phosphate** (Dernière mise à jour: 00/06/12), National Library of Medicine
page consultée le 01/04/10
<http://toxnet.nlm.nih.gov>
- [8] Anonymous **HSDB Hazardous Substances Data Bank : Pentasodium tripolyphosphate** (Dernière mise à jour: 00/06/12), National Library of Medicine
page consultée le 01/04/10
<http://toxnet.nlm.nih.gov>
- [9] Anonymous **HSDB Hazardous Substances Data Bank : Sodium nitrite** (Dernière mise à jour: 00/02/02), National Library of Medicine
page consultée le 01/04/12
<http://toxnet.nlm.nih.gov>
- [10] Anonymous **HSDB Hazardous Substances Data Bank : Tetrasodium EDTA** (Dernière mise à jour: 00/02/08), National Library of Medicine
page consultée le 01/04/10
<http://toxnet.nlm.nih.gov>

- [11] Anonymous **HSDB Hazardous Substances Data Bank : Sodium xylenesulfonate** (Dernière mise à jour: 94/09/29), National Library of Medicine
page consultée le 01/04/11
<http://toxnet.nlm.nih.gov>
- [12] Anonymous **HSDB Hazardous Substances Data Bank : Trisodium NTA** (Dernière mise à jour: 01/05/15), National Library of Medicine
page consultée le 01/05/20
<http://toxnet.nlm.nih.gov>
- [13] Anonymous (1999) **Green Seal Standards : Cleaning / Degreasing Agents (GS-34)**, Green Seal
page consultée le 2001/08/21
<http://www.greenseal.org/standard/degreaser.htm>
- [14] Anonymous (2000) **Rapport d'évaluation : le nonylphénol et ses dérivés éthoxylés (Ébauche pour commentaires du public)**. Santé Canada, Environnement Canada, Ottawa, ON
- [15] Anonymous (November 1999) **Aqueous Parts Cleaning : Best Environmental Practices for Auto Repair**, United States Environmental Protection Agency
page consultée le 00/08/02
http://www.epa.gov/region09/cross_pr/p2/autofleet/autoclean.pdf
- [16] Antonsson, A.B. (1995) Substitution of Dangerous Chemicals-The Solution to Problems with Chemical Health Hazards in the Work Environment ? **American Industrial Hygiene Association Journal** 56 (4): 394-398
- [17] ASTM (1998) **Standard Guide for Selecting Cleaning Agents and Processes**. American Society for Testing and Materials (Standard D 6361), West Conshohocken, PA
- [18] Bailey, R.E. (1996) *Biological Activity of Polyoxyalkylene Block Copolymers in the Environment*. In: **Surfactant Science Series Vol. 60 - Non Ionic Surfactants : Polyoxyalkylene Block Copolymers**, V.M. Nace, Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, NY
- [19] Barany, E.; Lindberg, M.; Loden, M. (1999) Biophysical characterization of skin damage after exposure to different surfactants. **Contact Dermatitis** 40 (2): 98-103
- [20] Bartnick, F.G. (1992) *Interaction of Anionic Surfactants with Proteins, Enzymes, and Membranes*. In: **Surfactant Science Series Vol. 43: Anionic Surfactants - Biochemistry, Toxicology, Dermatology** (2nd edition), pp.1-42. C. Gloxhuber; K. Künstler, Eds. Marcel Dekker, Inc., New York, NY
- [21] Bégin, D.; Gérin, M. (1999) **La substitution des solvants par le d-limonène**. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (Rapport B-057), Montréal
- [22] Bégin, D.; Gérin, M. (2001) **Substitution des solvants : Études de cas d'implantation**. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (Rapport No. R-269), Montréal, QC
- [23] Bergh, M.; Magnusson, K.; Nilsson, J.L.G.; Karlberg, A.T. (1997) Contact allergenic activity of Tween 80 before and after air exposure. **Contact Dermatitis** 37 (1): 9-18
- [24] Black, J.G.; Howes, D. (1992) *Absorption, Metabolism, and Excretion of Anionic Surfactants*. In: **Surfactant Science Series Vol. 43: Anionic Surfactants - Biochemistry, Toxicology, Dermatology** (2nd edition), pp.43-80. C. Gloxhuber; K. Künstler, Eds. Marcel Dekker, Inc., New York, NY
- [25] Booser, E.R. (1999) *Lubrication and Lubricants*. In: **Kirk Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology** (Fourth edition), pp.1211-1214. J.I. Kroschwitz, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY

- [26] Brady, G.S.; Clauser, H.R. (1991) **Materials Handbook** (Thirteen edition). Mc Graw-Hill, Inc., New York, NY
- [27] Breedis, J.F.; Caron, R.N. (1996) *Copper Alloys (wrought)*. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology** (Fourth edition), pp.429-473. M. Howe-Grant, Ed. John Wiley & sons, New York, NY
- [28] Broze, G. (1994) *Mechanisms of Soil Removal*. In: **Detergents and Cleaners: A handbook for formulators**, pp.29-43. R.K. Lange, Ed. Hanser Gardner Publications Inc., Munich
- [29] Calabrese, E.J. (1983) **Principles of animal extrapolation**. John Wiley & sons, New York, NY
- [30] City of Toronto (2001) **Municipal Code Chapter 681**, Toronto, ON
- [31] Coate, W.B.; Busey, W.M.; Schoenfisch, W.H.; Brown, N.M.; Newman, E.A. (1978) Respiratory toxicity of enzyme detergent dust. **Toxicology and Applied Pharmacology** **45**: 477-496
- [32] Cosmetic Ingredient Review Expert Panel (1986) Final Report on the Safety Assessment of Cocamide DEA, Lauramide DEA, Linoleamide DEA, and Oleamide DEA. **Journal of The American College of Toxicology** **5** (5): 415-454
- [33] Cox, M.F. (1994) *Surfactants*. In: **Detergents and Cleaners: A handbook for formulators**, pp.43-89. R.K. Lange, Ed. Hanser Gardner Publications Inc., Munich
- [34] Cserhati, T. (1995) Alkyl Ethoxylated and Alkylphenol Ethoxylated Nonionic Surfactants: Interaction with Bioactive Compounds and Biological Effects. **Environmental Health Perspectives** **103** (4): 358-364
- [35] Culver, B.D.; Strong, P.L.; Murray, J.F. (2001) *Boron*. In: **Patty's Toxicology** (Fifth edition), pp.519-582. E. Bingham; B. Cohrssen; C.H. Powell, Eds. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY
- [36] CUM (1987) **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, QC
- [37] CUM (1988) **Règlement relatif au rejet des eaux usées dans les réseaux d'égout et des cours d'eau (Règlement 87)**. Communauté urbaine de Montréal, Montréal, QC
- [38] Davis, J.W.; Carpenter, C.L. (1997) Environmental Assessment of the Alkanolamines. **Reviews of environmental contamination and toxicology** **149**: 87-137
- [39] Derelanko, M.J. (1995) *Risk Assessment*. In: **CRC Handbook of Toxicology**, pp.591-676. M.J. Derelanko; M.A. Hollinger, Eds. CRC Press, Boca Raton, FL
- [40] Desnoyers, J. (2000) **Les tensioactifs: un marché en évolution**, Centre de recherche industriel du Québec
page consultée le 00/07/03
<http://www.ocq.qc.ca/criq/tensioactifs.html>
- [41] Devillers, J.; Chezeau, A.; Cicoletta, A.; Thybaud, E. (2001) *Environmental fate and ecotoxicological effects of glycol ethers*. In: **Handbook of Solvents**, pp.1169-1189. G. Wypych, Ed. Chemtec Publishing,, Toronto, ON
- [42] Dorn, P.B.; Salanitro, J.P.; Evans, S.H.; Kravetz, L. (1993) Assessing the aquatic hazard of some branched and linear nonionic surfactants by biodegradation and toxicity. **Environmental Toxicology and Chemistry** **12** (10): 1751-1762
- [43] ECETOC (1997) **Special Report No. 11 : Ecotoxicology of some Inorganic Borates**. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Brussels
- [44] Effendy, I.; Maibach, H.I. (1995) Surfactants and Experimental Irritant Contact Dermatitis. **Contact Dermatitis** **33** (4): 217-225

- [45] Ellenbecker, M.J. (1996) Engineering Control as an Intervention to Reduce Exposure. **American Journal of Industrial Medicine** 29 (4): 303-307
- [46] Endres, M.; Bolkan, S. (2000) **Chemical Conservation: Is Your Cleaning Agent Recyclable**, Parts Cleaning (May, 2000),
page consultée le 00/08/02
http://www.partscleaningweb.com/article_index.cfm?article=438
- [47] Fendinger, N.J.; Versteeg, D.J.; Weeg, E.; Dyer, S.; Rapaport, R.A.; Baker, L. (1991) **Environmental Behavior and Fate of Anionic Surfactants**. American Chemical Society, Washington, DC
- [48] Flick, E.W., Ed.1989) **Advanced cleaning product formulations Volume 1**. Noyes Publications, Westwood, NJ
- [49] Flick, E.W., Ed.1994) **Advanced cleaning product formulations Volume 2**. Noyes Publications, Westwood, NJ
- [50] Flick, E.W., Ed.1995) **Advanced cleaning product formulations Volume 3**. Noyes Publications, Westwood, NJ
- [51] Flick, E.W., Ed.1996) **Advanced cleaning product formulations Volume 4**. Noyes Publications, Westwood, NJ
- [52] Frazier, L.M.; Hage, M.L. (1998) **Reproductive hazards of the workplace**. Van Nostrand Reinhold, New York, NY
- [53] Fuchs, J. (1997) **Bursting Bubbles: Ultrasonic Cleaning Principles for Parts Cleaning Potentials**, Parts Cleaning (December, 1997)
page consultée le 00/08/02
http://www.partscleaningweb.com/article_index.cfm?article=64
- [54] Gérin, M.; Bégin, D.; Goupil, J.; Sacks, S. (1995) **Substitution des solvants en milieu de travail : élaboration d'un outil pour l'intervention**. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (Rapport R-098), Montréal
- [55] Göen, T.; Korinath, G.; Drexler, H. (2001) *Butoxyethoxyacetic acid - a biomarker of exposure to water-based cleaning agents*. In: **Fifth International Symposium on Biological Monitoring in Occupational & Environmental Health**, Banff, Alberta, September 18-21, 2001, pp. 204. S. Chan; S. Gabos, Eds. Scientific Committee on Toxicology, International Commission on Occupational health and University of Calgary, Office of Continuing Medical Education
- [56] Goodrich, M.S.; Melancon, M.J.; Davis, R.A.; Lech, J.J. (1991) The toxicity, bioaccumulation, metabolism and elimination of dioctyl sodium sulfosuccinate DSS in rainbow trout. **Water Research** 25 (2): 119-124
- [57] Goris, A.M. (1995) Lessive et eau déminéralisée remplacent les solvants. **Travail & Sécurité** 536: 304-308
- [58] Gouvernement du Canada (1988) Règlement sur les produits contrôlés (DORS/88-66). **Gazette du Canada Partie II** 122 (2): 551-589
- [59] Gouvernement du Canada (1999) **Loi canadienne sur la protection de l'environnement**, Ministère de la justice du Canada (Version en ligne)
page consultée le 2001/06/26
<http://lois.justice.gc.ca/fr/C-15.31/72835.html>
- [60] 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 (29): 5020-5133
- [61] Gouvernement du Québec (1981) **Règlement sur l'évaluation et l'examen des impacts sur l'environnement (R.R.Q., c. Q-2, r.9)**. Éditeur officiel, Québec, QC

- [62] Gouvernement du Québec (1984) **Loi sur la qualité de l'environnement (L.R.Q., c. Q-2)**. Éditeur officiel, Québec, QC
- [63] Gouvernement du Québec (1989) Règlement sur l'information concernant les produits contrôlés. **Gazette officielle du Québec Partie II 121** (14): 1952-1959
- [64] Gouvernement du Québec (1993) **Règlement sur les attestations d'assainissement en milieu industriel (R.R.Q., c. Q-2,r.1.01)**. Éditeur officiel, Québec, QC
- [65] Gouvernement du Québec (1997) **Règlement sur la qualité de l'atmosphère (Q-2, r.20)**. Éditeur officiel, Québec, QC
- [66] Gouvernement du Québec (1997) Règlement sur les matières dangereuses et modifiant diverses dispositions réglementaires. **Gazette officielle du Québec 129** (45): 6681-6714
- [67] Heller, D. (1999) *Pretreatment general session - Closed Loop Aqueous Washing*. In: **Coating '99**, Dallas, TX, September 21-23, pp. 858-867. Goyer Management International <http://www.p2pays.org/ref/06/05826.pdf>
- [68] Ho Tan Tai, L. (1999) **Détergents et produits de soins corporels**. Dunod, Paris
- [69] Hubbard, S. (1998) Comparative toxicology of borates. **Biological Trace Element Research 66**: 343-357
- [70] Hunt, D.; Linton, J. (1996) *Managing The Acceptance of New Technology: The Rapid Elimination of Ozone-Depleting Chemicals From Precision Cleaning Operation at AGMC, Newark AFB*. In: **International Conference on Ozone Protection Technologies**, Frederick, MD, October 21-23, 1996, pp. 756-765. The Alliance for Responsible CFC Policy
- [71] INRS (novembre 1998) **Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses - Textes réglementaires et commentaires**. Institut national de recherche et de sécurité (ND 1946), Paris
- [72] Institut national de la santé et de la recherche médicale (1999) **Ethers de glycol : Quels risques pour la santé ?** Les Éditions INSERM, Paris
- [73] International Agency for Research on Cancer (1990) **Some Flame Retardants and Textile Chemicals, and Exposures in the Textile Manufacturing Industry**. In: *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans Vol.48*, World Health Organization, Lyon
- [74] International Agency for Research on Cancer (1999) **Some Chemicals that Cause Tumours of the Kidney or Urinary Bladder in Rodents and Some Other Substances**. In: *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans Vol.73*, World Health Organization, Lyon
- [75] International Agency for Research on Cancer (2000) **Some industrial chemicals: Diethanolamine**. In: *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans Vol.77*, World Health Organization, Lyon
- [76] International Agency for Research on Cancer (2000) **Some industrial chemicals: Triethanolamine**. In: *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans Vol.77*, International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, Lyon
- [77] International Agency for Research on Cancer (2000) **Some industrial chemicals: N-nitrosodiethanolamine**. In: *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans Vol.77*, World Health Organization, Lyon
- [78] International Programme on Chemical Safety (1985) **Environmental Health Criteria 51 : Guide to short-term tests for detecting mutagenic and carcinogenic chemicals**. World Health Organization (sur disque dur), Geneva
- [79] International Programme on Chemical Safety (1990) **Environmental Health Criteria 109 : Summary report on the evaluation of short-term tests for carcinogens**. World Health Organization (sur disque dur), Geneva

- [80] International Programme on Chemical Safety (1996) **Environmental Health Criteria 169 : Linear Alkylbenzene Sulfonates and Related Compounds**. World Health Organization, Geneva
- [81] IRTA (1994) **Alternatives to Chlorinated Solvents in Cleaning Applications**. The Institute for Research and Technical Assistance, Santa Monica, CA
- [82] Isaacs, H. (2000) **Waste not, Want not - Wastewater Evaporation**, Parts cleaning (July, 2000)
- page consultée le 01/01/25
- http://www.partscleaningweb.com/article_index.cfm?article=467
- [83] Jakobi, G.; Lohr, A.; Schwuger, M.J.; Jung, D.; Fischer, W.K.; Gerike, P.; Kunstler, K. (1985) *Detergents*. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry** (Fifth, completely revised edition), pp.315-448. W. Gerhartz, Ed. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- [84] Joubert, B.; Gresser, R.; Cuif, J.P. (1999) *Properties of builders, Non phosphate Builders*. In: **Handbook of detergents**, pp.511-558. G. Broze, Ed. Marcel Dekker Inc., New York, NY
- [85] Kaler, E.W. (1994) *Basic Surfactant Concepts*. In: **Detergents and Cleaners: A handbook for formulators**, pp.1-28. R.K. Lange, Ed. Hanser Gardner Publications Inc., Munich
- [86] Kanegsberg, B. (1998) Cleaning Options for degreasing & Surface Preparation. **Plating & Surface Finishing 85** (1): 48-51
- [87] Karlberg, A.T.; Bergh, M. (1999) Common surfactants form contact allergens at normal handling and storage. **American Journal of Industrial Medicine september 1999 supplement 1** (1-3): 134-135
- [88] Kimmel, C. (1977) Effect of Route of Administration on the Toxicity and Teratogenesis of EDTA in the Rat. **Toxicology and Applied Pharmacology 40**: 299-306
- [89] Kissler, W.; Morgenroth, K.; W., W. (1981) Electron Microscopic Findings in Rates after Inhalation of Detergents. **Progress in Respiratory Research 15**: 121-125
- [90] Knaak, J.B.; Leung, H.W.; Stott, W.T.; Busch, J.; Bilsky, J. (1997) Toxicology of mono-, di-, and triethanolamine. **Reviews of environmental contamination and toxicology 149**: 1-86
- [91] Knipe, R. (1997) "Green" Cleaning technologies. **Advanced Materials & Processes 152** (2): 23-25
- [92] Kocher, K.; Wiegand, H.J. (2000) *Toxicology and Dermatology*. In: **Surfactant Science Series Vol. 91 - Non Ionic Surfactants : Alkylpolyglucosides**, D. Balzer, Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, NY
- [93] Koepfer, C. (1995) Ultrasonics: Sound Parts Cleaning Advice. **Modern Machine Shop 67** (10): 74-83
- [94] Krappitz, H. (1985) *Soldering and Brazing*. In: **Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry** (Fifth, completely revised edition), pp.427-436. B. Elvers; S. Hawkins; W. Russey, Eds. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- [95] Lachapelle, J.M.; Frimat, P.; Tennstedt, D.; Ducombs, G. (1992) **Dermatologie professionnelle et de l'environnement**. Masson, Paris
- [96] Lange, R.K., Ed. (1994) **Detergents and Cleaners: A handbook for formulators**. Hanser Gardner Publications Inc.,
- [97] Lewis, M.A. (1991) Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: A review and risk assessment. **Water Research 25** (1): 101-113
- [98] Lewis, M.A. (1992) The Effects of Mixtures and Other Environmental Modifying Factors on the Toxicities of Surfactants to Freshwater and Marine Life. **Water Research 26** (8): 1013-1023

- [99] Lewis, M.A.; Pittinger, D.H.; Davidson, D.H.; Ritchie, C.J. (1993) In situ response of natural periphyton to an anionic surfactant and environmental risk assessment for phytotoxic effects. **Environmental Toxicology and Chemistry** **12** (10): 1803-1812
- [100] Lewis, R.J. (1992) **Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials** (Eighth edition). Van Nostrand Reinhold, New York, NY
- [101] Lijinsky, W. (2001) *N-nitroso compounds*. In: **Patty's Toxicology** (Fifth edition), pp.633-681. E. Bingham; B. Cohn; C.H. Powell, Eds. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY
- [102] Lindsey, T.C.; Ocker, A.G.; Miller, G.D. (1994) Recovery of an aqueous iron phosphating/degreasing bath by ultrafiltration. **Journal of the Air and Waste Management Association** **44** (5): 697-701
- [103] Lo, S.L.; Huang, L.J.; Lin, C.F. (1994) Mobilization of heavy metals from sediments by NTA. **Toxicological and Environmental Toxicology** **45**: 69-86
- [104] Lu, F.C. (1992) **Toxicologie**. Masson, Paris
- [105] Lynn, J.L. (1996) *Detergency*. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology** (Fourth edition), pp.1072-1117. J.I. Kroschwitz, Ed. John Wiley & Sons, New York, NY
- [106] Lynn, J.L.; Bory, B.H. (1996) *Surfactant*. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology** (Fourth edition), pp.478-541. J.I. Kroschwitz, Ed. John Wiley & Sons, New York, NY
- [107] MacKenzie, K.; Henwood, S.; Foster, G.; Akin, F.; Davis, R.; DeBaecke, P.; Sisson, G.; McKinney, G. (1990) Three-generation reproduction study with dioctyl sodium sulfosuccinate in rats. **Fundamental and Applied Toxicology** **15** (1): 53-62
- [108] Marieb, E.N. (1999) **Anatomie et Physiologie Humaines**. Éditions du Nouveau Pédagogique, Inc., Saint-Laurent (QC)
- [109] Mathias, T.C.G. (1999) *Soaps and Detergents*. In: **Occupational Skin Disease** (Third edition), pp.353-370. R.M. Adams, Ed. Grune & Stratton, New York, NY
- [110] Matthies, W. (1992) *Dermatological Observations (Humans)*. In: **Surfactant Science Series Vol. 43 - Anionic Surfactants : Biochemistry, Toxicology, Dermatology** (2nd edition), pp.291-330. C. Gloxhuber; K. Künstler, Eds. Marcel Dekker, Inc., New York, NY
- [111] Mc Guinness, M. (2000) **New Technology: Recycling Spent Cleaners Via Ozonolysis**, page consultée le 01/01/25
http://www.partscleaningweb.com/article_index.cfm?article=475
- [112] Mc Nally, T.W. (1999) **It's Alive ! Letting Microbes Do the Dirty Work**, Parts Cleaning (May, 1999)
page consultée le 00/08/02
http://www.partscleaningweb.com/article_index.cfm?article=318
- [113] McLaughlin, M.C.; Zisman, A.S. (1998) **The Aqueous Cleaning Handbook**. The Morris-Lee Publishing Group, Rosemont, NJ
- [114] Miles-Richardson, S.R.; Pierens, S.L.; Nichols, K.M.; Kramer, V.J.; Snyder, V.M.; Snyder, S.A.; Render, J.A.; Fitzgerald, S.D.; Giesy, J.P. (1999) Effects of Waterborne Exposure to 4-Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylate on Secondary Sex Characteristics and Gonads of Fathead Minnow (*Pimephales promelas*). **Environmental Research Section A** **80**: S122-S137
- [115] Monroe, K.R. (1994) **Replacing Solvent Cleaning with Aqueous Cleaning**. Research Triangle Institute, Research Triangle Park, NC. p. 48.
- [116] Morris, M.; Wolf, K. (1998) **Water-Based Repair and Maintenance Cleaning: Case Study Conversions**. Institute for Research and Technical Assistance's Pollution Prevention Center, Santa Monica, CA

- [117] Morris, M.; Wolf, K. (1998) **Water-based parts washer systems: a guidance program for users**. Institute for Research and Technical Assistance's Pollution Prevention Center, Santa Monica, CA
- [118] Newman, M.J.; Actor, J.K.; Balusubramanian, M.; Jagannath, C. (1998) Use of nonionic block copolymers in vaccines and therapeutics. **Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems** **15** (2): 89-142
- [119] Nielsen, G.D.; Nielsen, J.B.; Andersen, K.; Grandjean, P. (2000) Effects of Industrial Detergents on the Barrier Function of Human Skin. **International Journal Of Occupational and Environmental Health** **6** (2): 138-142
- [120] Nielsen, J.B. (2000) Effects of Four Detergents on the In-Vitro Barrier Function of Human Skin. **International Journal Of Occupational and Environmental Health** **6** (2): 143-148
- [121] NTP working group (1998) **NTP technical report on the Toxicology and Carcinogenesis Studies of Technical Grade Sodium Xylenesulfonate (CAS NO. 1300-72-7) in F344/N Rats and B6C3F Mice (Dermal Studies)**. National Toxicology Program, Research Triangle Park, NC.
- [122] Oba, K.; Takei, R. (1992) *Carcinogenic, Mutagenic/Genetic Toxicity, and Teratogenic Properties*. In: **Surfactant Science Series Vol. 43 - Anionic Surfactants : Biochemistry, Toxicology, Dermatology** (2nd edition), pp.331-410. C. Gloxhuber; K. Künstler, Eds. Marcel Dekker, Inc., New York, NY
- [123] Oberdisse, U.; Hahn, A.; Ritter, S. (1992) *Observations on Tolerance in Cases of Ingestion*. In: **Surfactant Science Series Vol. 43 - Anionic Surfactants : Biochemistry, Toxicology, Dermatology** (2nd edition), pp.117-126. C. Gloxhuber; K. Künstler, Eds. Marcel Dekker, Inc., New York, NY
- [124] OCDE (1993) **Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques**. Organisation pour le Commerce et le Développement Économiques, Paris
- [125] OECD (2001) **Harmonized integrated classification system for human health and environmental hazards of chemical substances and mixtures**. Organisation for Economic Co-operation and Development (ENV/JM/HCL(2001)1), Paris
- [126] Office of Pollution Prevention and Toxics (1999) **Design for the Environment : Industrial and Institutional Laundry Partnership Initiative**, Environmental Protection Agency
page consultée le 2001/08/20
<http://www.epa.gov/opptintr/dfe/laundry/brochure/index.html>
- [127] Office of Research and Development (1994) **Guide to cleaner technologies: Cleaning and degreasing process changes**. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.
- [128] Oldenhove de Guertechin, L. (1999) *Surfactants: Classification*. In: **Handbook of detergents**, pp.7-46. G. Broze, Ed. Marcel Dekker Inc., New York, NY
- [129] Olivier, M.J. (1998) **Chimie de l'environnement**. Les productions Jacques Bernier, Longueuil, QC
- [130] Peterson, D.S. (1997) **Practical Guide to Industrial Metal Cleaning**. Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH
- [131] Pierce, J.O. (1993) *Alkaline Materials*. In: **Patty's Industrial Toxicology** (Fourth edition), pp.755-782. G.D. Clayton; F.E. Clayton, Eds. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY

- [132] Pierce, J.O. (2001) *Alkaline Materials: Sodium, Potassium, Cesium, Rubidium, Francium and Lithium*. In: **Patty's Toxicology** (Fifth edition), pp.583-605. E. Bingham; B. Cohn; C.H. Powell, Eds. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY
- [133] Pirrota, R.; Roberts, D. (1994) *Environmentally Acceptable Methods for Cleaning Metal Parts*. In: **15th AESF / EPA Conference for Environmental Excellence**, Orlando, FL pp. 71-84. American Electroplaters and Surface Finishers Society
- [134] Pittinger, C.A.; Versteeg, D.J.; Blatz, B.A.; Meiers, E.M. (1992) Environmental toxicology of succinates tartrates. **Aquatic Toxicology** **24**: 83-102
- [135] Potokar, M.S. (1992) *Acute, Subacute, and Chronic Toxicity Data on Anionics*. In: **Surfactant Science Series Vol. 43 - Anionic Surfactants : Biochemistry, Toxicology, Dermatology** (2nd edition), pp.81-116. C. Gloxhuber; K. Künstler, Eds. Marcel Dekker, Inc., New York, NY
- [136] Priborsky, J.; Takayama, K.; Proborska, Z.; Muhlbachova, E.; Nagai, T. (1992) The Influence of Detergents on Skin Barrier Properties. **Pharmacology and Toxicology** **70** (5 Part 1): 344-346
- [137] Purenne, P. (2001) **Rapport annuel 2001 - Analyse de la qualité des eaux brutes et de l'eau traitée à la station d'épuration et évaluation du rendement des installations**. Communauté urbaine de Montréal, Station d'épuration des eaux usées, Division ingénierie des procédés, Montréal, QC
- [138] Randall, P.M.; Kranz, P.B. (1994) *Evaluation of an ultrasonic cleaning system as a replacement for CFC-Based solvents on a metal parts cleaning operation*. In: **19th Annual Risk Reduction Engineering Laboratory Hazardous Waste research Symposium**, Cincinnati, OH, 13-15 April, 1993, pp. 42-45. United States Environmental Protection Agency
- [139] Renner, R. (1997) European ban on surfactant trigger transatlantic debate. **Environmental Science & Technology** **31** (7): 316A-320A
- [140] Répertoire toxicologique de la CSST (2001) **Silicate de sodium** (Dernière mise à jour: 1989-08-30), Commission de la santé et de la sécurité du travail
page consultée le 2001-04-12
<http://www.reptox.csst.qc.ca/RechercheProduits.asp>
- [141] Répertoire toxicologique de la CSST (2001) **Nitrite de sodium** (Dernière mise à jour: 1992-02-13), Commission de la santé et de la sécurité du travail
page consultée le 2001-04-12
<http://www.reptox.csst.qc.ca/RechercheProduits.asp>
- [142] Répertoire toxicologique de la CSST (2001) **Sel tétrasodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique anhydre** (Dernière mise à jour: 1994-02-08), Commission de la santé et de la sécurité du travail
page consultée le 2001-04-12
<http://www.reptox.csst.qc.ca/RechercheProduits.asp>
- [143] Répertoire toxicologique de la CSST (2001) **Les produits**, Commission de la santé et de la sécurité du travail
page consultée le 2001-04-12
<http://www.reptox.csst.qc.ca/RechercheProduits.asp>
- [144] Rice, R.H.; Cohen, D.E. (1996) *Toxic Response of the Skin*. In: **Casarett & Doull's Toxicology - The Basic Science of Poisons** (Fifth edition), pp.529-546. C.D. Klaassen, Ed. McGraw-Hill Inc., New York, NY

- [145] Rodriguez, S.C.; Singer, E.J. (1996) *Toxicology of POA Block Copolymers*. In: **Surfactant Science Series Vol. 60 - Non Ionic Surfactants : Polyoxyalkylene Block Copolymers**, V.M. Nace, Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, NY
- [146] Russo, J.F. (2001) *Making Decisions about Water and Wastewater for Aqueous Operations*. In: **Handbook for Critical Cleaning**, pp.349-375. B. Kanegsberg, Ed. CRC Press, Boca Raton, FL
- [147] Sales, D.; Quiroga, J.M.; Gomez Parra, A. (1987) Primary biodegradation kinetics of anionic surfactants in marine environment. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology** **39** (3): 385-392
- [148] Savonius, B.; Keskinen, H.; Tuppurainen, M.; Kanerva, L. (1994) Occupational asthma caused by ethanalamines. **Allergy** **49**: 877-881
- [149] Schardein, J.L.; Sakowski, R.; Petrere, J.; Humphrey, R.R. (1981) Teratogenesis Studies with EDTA and its Salts in Rats. **Toxicology and Applied Pharmacology** **61**: 423-428
- [150] Schöberl, P.; Scholz, N. (2000) *Ecology*. In: **Surfactant Science Series Vol. 91 - Non Ionic Surfactants : Alkylpolyglucosides**, D. Balzer, Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, NY
- [151] Sorensen, F.; Styhr Petersen, H.J. (1994) Formulation and Recycling of Water-Based Degreasing Agents: Effects on Occupational Health and Environmental Protection. **Hazardous Waste & Hazardous Materials** **11** (3): 361-370
- [152] Spring, S. (1974) **Industrial Cleaning**. Prism Press, Melbourne
- [153] Swisher, R.D. (1987) **Surfactant Biodegradation**. Marcel Dekker Inc., New York, NY
- [154] Talmage, S. (1994) **Environmental and Human Safety of Major Surfactants : Alcools Ethoxylates and Alkylphenol Ethoxylates**. Lewis Publishers, Boca Raton, FL
- [155] TerraChoice Environmental Services Inc. (1998) **Environmental choice program**, Environnement Canada
page consultée le 2001/07/05
http://www.environmentalchoice.com/index_main.cfm
- [156] Tetra Tech EM Inc. (1999) **Final Report - Aqueous Cleaning Demonstration Project**. City and County of San Francisco, Hazardous Waste Management Program, Administrative Service Department, San Francisco, CA
- [157] Tetra Tech EM Inc. (1999) **Alternative Aqueous Cleaners Demonstration Project - Final Report**. City of Los Angeles, Environmental Affairs Department, Hazardous and Toxic Materials Office, Los Angeles, CA
- [158] Thomas, K.; Laplante, J.; Buckley, A. (1997) **Guidebook of Part Cleaning Alternatives**. Toxics Use Reduction Institute, Lowell, MA
- [159] Tortora, G.J.; Reynolds Grabowski, S.; Parent, J.C. (1999) **Principes d'anatomie et de physiologie**. Centre éducatif et culturel, Inc., Anjou (QC)
- [160] Underwood, C.; Thomas, K. (1995) **Closed Loop Aqueous Cleaning**. The Toxics Use Reduction Institute, Lowell, MA
- [161] Vittozzi, L. (1992) Toxicology of nitrates and nitrites. **Food Additives and Contaminants** **9** (5): 579-585
- [162] Voet, D.; Voet, J. (1995) **Biochemistry** (2nd edition). John Wiley & Sons, Inc., New York, NY
- [163] Warren, R.; Ertel, K.D.; Bartolo, R.G.; Levine, M.J.; Bryant, P.B. (1996) The influence of hard water (calcium) and surfactants on irritant contact dermatitis. **Contact Dermatitis** **35** (6): 337-343

- [164] Welsh, M.S.; Lamesse, M.; Karpinski, E. (2000) The Verification of Hazardous Ingredients Disclosure in Selected Material Safety Data Sheets. **Applied Occupational and Environmental Hygiene** 15 (5): 409-420
- [165] Wolf, K. (1994) The Truths and Myths about Water-based Cleaning - A system Approach to Choosing the Best Alternatives. **Pollution Prevention Review** 4 (2): 141-152
- [166] Wolf, K.; Morris, M. (1997) Aqueous Parts Cleaning for Auto Repair Shops. **Pollution Prevention Review** 7 (4): 9-32
- [167] Wolkoff, P.; Schneider, T.; Kildesø, J.; Degerth, R.; Jaroszewski, M.; Schunk, H. (1998) Risk in cleaning: Chemical and physical exposure. **The Science of the Total Environment** 215: 135-156
- [168] Young, J.R.; How, M.J.; Walker, A.P.; Worth, W.M.H. (1988) Classification as corrosive or irritant to skin of preparations containing acidic or alkaline substances, without testing on animals. **Toxicology in vitro** 2 (1): 19-26

ANNEXE I

RÉSULTATS DE L'ENQUÊTE SUR LES COMPOSANTS DES NETTOYANTS AQUEUX

Tableau N° 17 : Occurrence des composants dans les 57 fiches signalétiques recueillies

Famille	Composé	N° CAS*	Nb d'occurrences ⁴⁸	Échelle des concentrations dans le concentré (%)
Tensioactifs anioniques	alkylbenzènesulfonate de sodium	-	5	0-15
	lauryléthersulfate de sodium	-	1	1-5
	ester d'acide alkylphosphorique	-	1	1-5
	Acide gras (savon)	-	2	1-20
Tensioactifs non ioniques	Alkylphénol éthoxylé	-	8	1-10
	Alcool éthoxylé	-	3	1-10
	Alkylpolyglucoside	-	1	1-5
	Alkanolamide	-	1	1-5
Agents de pH	hydroxyde de sodium	1310-73-2	15	0,5-70
	hydroxyde de potassium	1310-58-34	4	< 2 à 35
	carbonate de sodium	497-19-8	5	1-30
	métasilicate de sodium	6834-92-0	14	1-30
	sesquisilicate de sodium	1344-09-8	1	< 10
	sesquisilicate de potassium	1312-76-1	1	1-5
	pyrophosphate de tetrasodium	7722-88-5	3	10-30

⁴⁸ Comme discuté à la section 3.6.5.1, le faible nombre d'occurrences de certains composés (particulièrement les tensioactifs) reflète en grande partie le manque de documentation des fiches signalétiques.

Famille	Composé	N° CAS*	Nb d'occurrences	Échelle des concentrations dans le concentré (%)
Agents de pH	pyrophosphate de tetrapotassium	7320-34-5	1	10-20
	phosphate de sodium	7558-79-4	1	-
	tripolyphosphate de sodium	7758-29-4	2	1-5
	orthophosphate de sodium	7601-54-9	1	1-5
	tétraborate de sodium décahydrate	1303-96-4	2	-
Agents de chélation/ séquestrants	EDTA	64-02-8	3	1-5
	NTA	5064-31-3	2	1-10
	tétra (hydroxy-2-propyl) éthylène diamine	102-60-3	1	1-5
Agents anticorrosion	monoéthanolamine	141-43-5	2	1-5
	triéthanolamine	102-71-6	3	2
	nitrite de sodium	7632-00-0	2	0,1-0,66
	anhydride dodécylsuccinique	25377-73-5	1	< 5
Solvants	éthers de glycol dérivés de l'éthylène glycol	-	9	1-10
	éthers de glycol dérivés du propylène glycol	-	5	1-10
	hexylène glycol	107-41-5	1	1-5

Famille	Composé	N° CAS*	Nb d'occurrences	Échelle des concentrations dans le concentré (%)
Solvants	d-limonène	5989-27-5	3	1-5
	dl-limonène	138-86-3	1	1-5
	distillats de pétrole	68477-31-6	1	7-13
	méthanol	67-56-1	1	1-5
Additifs divers	xylènesulfonate de sodium (dispersant, hydrotrope)	1300-72-7	3	0-10
	Acide octanedioïque (fongicide)	111-20-6	1	1-5
	Uranine (colorant)	518-47-8	1	0,008
	Hypochlorite de sodium (désinfectant)	7681-52-9	1	-

* Les numéros CAS ne sont pas inclus dans le cas des familles de molécules.

Tableau N° 18 : Composés retrouvés dans les préparations décrites dans la littérature [48-51]

Composé	Fréquence relative d'occurrence (%) dans les préparations de 1989 à 1994 (46 produits)	Fréquence relative d'occurrence (%) dans les préparations de 1995 à 1996 (26 produits)	Fréquence relative d'occurrence (%) dans les préparations de 1989 à 1996 (72 produits)
Tensioactifs inconnus*	17,4	58,6	34,7
Alkylbenzènesulfonates linéaires	8,7	0	5,6
Alkanoates de sodium	4,3	6,9	5,6
Esters de phosphate	25,9	6,9	19,6
Alcools éthoxylés	54,3	27,6	45,8
Alkylphénols éthoxylés	27,1	20,7	25
Copolymères polyoxyalkylènes	6,5	3,4	5,6
Alkanolamides	8,7	3,4	6,9
Hydroxydes	63,0	51,7	61,1
Silicates	82,6	82,8	86,1
Phosphates	43,5	58,6	51,4
Carbonates	43,5	24,1	37,5
EDTA	30,4	27,6	30,6
NTA	4,3	6,9	5,6
Gluconate de sodium	10,9	10,3	11,1
Éthanolamines	2,2	6,9	4,2
Hydrocarbures	0,9	0	1,4

Composé	Fréquence relative d'occurrence (%) dans les préparations de 1989 à 1994 (46 produits)	Fréquence relative d'occurrence (%) dans les préparations de 1995 à 1996 (26 produits)	Fréquence relative d'occurrence (%) dans les préparations de 1989 à 1996 (72 produits)
Éthers de glycol dérivés de l'éthylène glycol**	0	34,5	13,9
Éthers de glycol dérivés du propylène glycol	0	3,4	1,4
Xylènesulfonate de sodium	13,0	20,7	16,7

* La nature chimique de certains tensioactifs cités dans les préparations décrites par Flick n'était pas fournie. D'après la forme du nom commercial il est possible de déduire qu'environ la moitié des cas concernait des tensioactifs de type amphotère.

** Bien que plusieurs molécules différentes aient été relevées, l'éther de glycol cité dans la majorité des cas était le 2-butoxyéthanol (CAS : 111-76-2)

ANNEXE II

RECOMMANDATIONS ET CRITÈRES DE TROIS ORGANISMES NON GOUVERNEMENTAUX

Le tableau N° 19 présente un aperçu des critères de choix d'un nettoyeur aqueux proposés par les organismes Green Seal (Green Seal, Washington, DC), Choix environnemental (TerraChoice Environmental Services, Ottawa, ON) et IRTA (Institute for Research and Technical Assistance, Santa Monica, CA) concernant les aspects santé au travail et environnement [13,117,155].

Tableau N° 19 : Critères de sélection d'un nettoyeur aqueux, aspects santé au travail

Choix environnemental [155]	Green Seal [13]	IRTA [117]
<ul style="list-style-type: none"> • Ne doit pas contenir plus de 10 % en masse de COV • Ne doit pas contenir : <ul style="list-style-type: none"> ○ Alkylphénols éthoxylés ○ Solvants aromatiques ○ Butoxyéthanol ○ Solvants chlorés • Ne doit pas contenir plus de 5 % de NTA • Ne doit pas contenir plus de 5 % d'EDTA • Ne doit pas être formulé avec un composé des groupe 1 ou 2 de la classification CIRC • Ne doit pas être corrosif pour la peau • Ne doit pas avoir un pH supérieur à 13 • Ne doit pas posséder de potentiel de déplétion de la couche d'ozone 	<ul style="list-style-type: none"> • Ne doit pas être toxique de façon aiguë suivant les procédures de test de l'OCDE⁴⁹ • Ne doit pas contenir de composé des groupes 1 ou 2 de la classification du CIRC • Ne doit pas contenir un composé considéré comme reprotoxique dans la liste établie par législation californienne (<i>Safe drinking water and toxic enforcement act</i>) • Le pH du concentré doit être inférieur à 11 • Le concentré ne doit pas être irritant pour les yeux ou la peau d'après les procédures de test standards de l'OCDE • Le produit à l'utilisation ne doit pas contenir plus de 5 % en masse de COV 	<ul style="list-style-type: none"> • Ne doit pas contenir à l'utilisation plus de 5 % en masse de COV • Ne doit pas contenir de substance HAP⁵⁰ • Ne doit pas contenir d'additif de type solvant organique • Pour les systèmes à fontaine et à immersion le pH d'utilisation doit être inférieur à 10 • Pour les systèmes à aspersion le pH doit être inférieur à 12,4 • Le système et la préparation utilisés doivent consommer (enzymes) ou disperser les huiles.

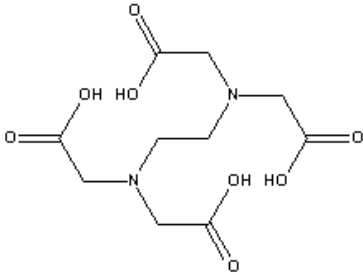
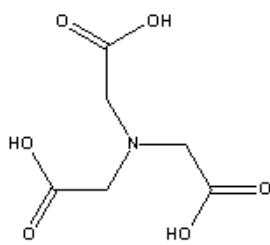
⁴⁹ Organisation pour le commerce et le développement économiques

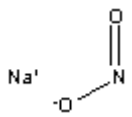
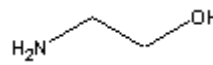
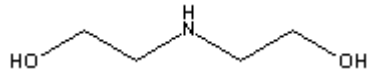
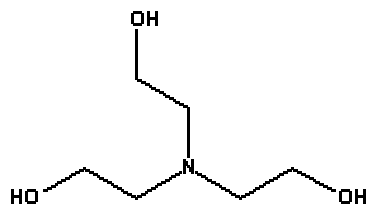
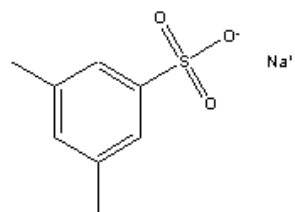
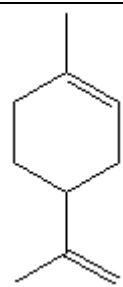
⁵⁰ HAP (« Hazardous air pollutant ») : Substance listée dans la sous-section b de la section 112 du « Clean Air Act » (<http://www.epa.gov/ttn/atw/orig189.html>), dont les émissions, la concentration ambiante, la bioaccumulation ou la déposition sont considérées susceptibles de causer des dommages à l'environnement ou à la population.

Choix environnemental [155]	Green Seal [13]	IRTA [117]
<ul style="list-style-type: none"> • Doit être facilement biodégradable • Ne doit pas être toxique pour la vie aquatique, mesuré par des tests de toxicité subchronique réalisés à la dilution minimum recommandée par le fabricant • Ne doit pas contenir plus de 0,1 % d'un composé répondant à un des critères suivants : <ul style="list-style-type: none"> ○ Très toxique de façon aiguë ○ Toxique de façon aiguë et bioaccumulable ○ Toxique de façon aiguë et peu biodégradable ○ bioaccumulable et peu biodégradable 	<ul style="list-style-type: none"> • Ne doit pas contenir de composé possédant un potentiel de déplétion de la couche d'ozone • Ne doit pas être considéré toxique pour la faune et la flore aquatique (CL₅₀ aiguës supérieures à 100 mg/L pour les algues, la daphnie ou le poisson) • Les test de biodégradabilité du produit sur 28 jours selon les normes ISO doivent démontrer une proportion de dégradation > 80 % COD ou > 80 % ThCO₂. • Ne doit pas contenir plus de 0,5 % en masse de phosphore total. 	

ANNEXE III
FORMULES SEMI-DÉVELOPPÉES DES COMPOSANTS DES
NETTOYANTS AQUEUX

Composé	N°CAS	formule
Alkylbenzène-sulfonates linéaire	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Alkylsulfonate	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
α -oléfinesulfonate	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Alkylsulfate	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Alkyléthersulfate	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Alkylphosphates	-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{ONa} \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{R} \\ \\ \text{ONa} \end{array}$
Alkylétherphosphates	-	$\text{R}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{ONa} \end{array}$
Diocylsulfosuccinate	-	$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}-\text{CH}_2-\text{CH}-\begin{array}{c} \text{SO}_3^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{O} \end{array}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}$
Alcool éthoxylé	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H}$
Heptylphénol éthoxylé	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$
Copolymère polyoxyalkylène	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O})_m-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$

Alkylamine éthoxylée	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_p-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{H} \end{cases}$
Alkylbétaine	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O}^- \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
EDTA	64-02-8	
NTA	5064-31-3	
Tripolyphosphate de sodium	7758-29-4	$\begin{array}{ccccccc} & \text{O} & & \text{O} & & \text{O} & \\ & & & & & & \\ \text{Na}' & -\text{O}-\text{P}-\text{O}- & \text{P}-\text{O}- & \text{P}-\text{O}- & & & \text{Na}' \\ & & & & & & \\ & \text{O}^- & & \text{O}^- & & & \\ & \text{Na}' & & \text{Na}' & & & \end{array}$
Métasilicate de sodium	6834-92-0	$\begin{array}{c} \text{Na}' \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{Na}' \end{array}$
Tétraborate de sodium	1303-96-4	$\begin{array}{ccccccc} & \text{Na}' & & \text{Na}' & & & \\ & & & & & & \\ & \text{O}^- & & \text{O}^- & & & \\ & & & & & & \\ \text{O}=\text{B} & -\text{O}- & \text{B}-\text{O}- & \text{B}-\text{O}- & \text{B}=\text{O} & & \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \\ & & & & & & \end{array}$

Nitrite de sodium	7632-00-0	
Monoéthanolamine	141-43-5	
Diéthanolamine	111-42-2	
Triéthanolamine	102-7-6	
Xylènesulfonate de sodium	1300-72-7	
d-limonène	5989-27-5	
2-butoxyéthanol	111-76-2	