

Les solvants pétroliers

1. DESCRIPTION ET UTILISATION

La plupart des solvants pétroliers commercialisés sont des mélanges obtenus par séparations physiques du pétrole brut (crackage, distillation et fractionnement) et caractérisés par une plage de températures de distillation. Cependant, deux produits de mêmes caractéristiques peuvent avoir des compositions différentes selon la provenance du pétrole brut utilisé et les étapes de raffinage qui peuvent varier selon les fournisseurs.

Très largement utilisés, on les retrouve comme solvants de peintures, d'adhésifs, de vernis, de laques, etc., comme intermédiaires de synthèse et également comme agents de dégraissage à froid ou à chaud en machine. Ils ont un pouvoir solvant moyen mais suffisant pour de nombreuses applications face à des salissures moyennement tenaces. Ils solubilisent bien les corps gras et les huiles mais, sans additifs supplémentaires, ils ne permettent pas d'éliminer les souillures minérales (sels).

La consommation française annuelle se situait en 2005 aux alentours de 147 000 tonnes¹ de solvants pétroliers (hors aromatiques), soit 27 % de la consommation totale de solvants. En 2003, d'après l'enquête SUMER², 5,2 % des salariés étaient exposés aux white-spirits et aux essences A, B... F, G et 0,4 % au *n*-hexane.

Un peu de chimie

Les substances appartenant à cette famille sont composées exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Celles utilisées comme solvants sont :

- des paraffines (ou alcanes) qui sont des chaînes linéaires saturées telles que l'hexane (C_6H_{14}) ou l'heptane (C_7H_{16}) ;
- des oléfines (ou alcènes) beaucoup moins utilisées qui sont des hydrocarbures insaturés (possédant au moins une double liaison) ;
- des composés cycliques (ou cycloalcanes) dont la chaîne est refermée sur elle-même ; le plus utilisé en tant que solvant est le cyclohexane (C_6H_{12}) ;
- des mélanges complexes (les plus utilisés industriellement) dont font partie les kérosènes (ou pétroles lampants), les essences spéciales de pétrole, les white-spirits ou les naphas ; ces mélanges sont souvent additionnés de divers additifs afin de réduire leur plage de température d'ébullition et ils peuvent aussi contenir quelques composés aromatiques en faible proportion de type xylène ou toluène.

Cette fiche fait partie d'une série fournissant, par famille de solvants, un condensé des connaissances utiles.

Chaque fiche présente les principales utilisations, les principaux risques, les possibilités de substitution, les mesures de prévention ainsi que des éléments de bibliographie.

1. Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004, ND 2230, INRS, 2005.

2. L'enquête SUMER (surveillance médicale des risques professionnels) a été réalisée en 2003 à l'initiative du ministère de l'Emploi et de la Solidarité auprès de 50 000 salariés.

2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les solvants pétroliers sont liquides à température ambiante dès lors qu'ils comportent plus de 5 atomes de carbone. Ils sont souvent incolores (parfois légèrement jaunes), d'odeur variable selon les substances mais souvent caractéristique et désagréable.

Les seuils de détection olfactive vont de 1 ppm³ pour le white spirit à 150 ppm pour l'heptane (25 ppm pour le cyclohexane et 80 ppm pour l'hexane). Les liquides ont une faible viscosité, sont relativement volatils (certaines substances ont des vitesses de séchage économiquement appréciables) et sont insolubles dans l'eau mais miscibles avec de nombreux solvants organiques.

Ils sont tous inflammables sinon facilement inflammables. C'est le cas, par exemple, du cyclohexane (point d'éclair – 20 °C) ou de l'hexane (point d'éclair 0 °C). Les substances assimilables aux naphtas peuvent avoir des points d'éclair plus élevés, c'est le cas des white-spirit dont les points d'éclair sont supérieurs ou égaux à 30 °C.

Cette propriété d'inflammabilité n'a pas toujours été prise en compte dans la classification et l'étiquetage des solvants pétroliers et ce malgré la valeur du point éclair. Les white-spirits en sont un exemple.

3. DANGERS ET RISQUES

3.1 Toxicité

Les solvants présentent des caractéristiques communes plus ou moins marquées selon la substance et en même temps des propriétés toxicologiques propres à chaque produit.

Les effets communs incluent une irritation principalement de la peau et des muqueuses (oculaire et respiratoire) en cas d'exposition unique ou répétée, des troubles neurologiques aigus (sommolence, ébriété, céphalée, vertige, coma...) en cas d'exposition à des concentrations élevées, et surtout une atteinte neurologique plus progressive en relation avec des expositions répétées. Cette encéphalopathie se traduit notamment par des troubles de la mémoire et du comportement d'aggravation progressive tant que l'exposition persiste.

La toxicité particulière du *n*-hexane sur le système nerveux périphérique doit être soulignée, elle se traduit par des troubles sensitifs (fourmillements, diminution de la sensibilité) et moteurs (diminution de la force musculaire, paralysie) des quatre membres.

3.2 Maladies professionnelles

L'exposition des salariés aux solvants pétroliers, dans le cadre de leur activité professionnelle, peut provoquer des maladies reconnues et indemnisées par le régime général d'assurance maladie. Les solvants pétroliers apparaissent dans le tableau n° 84 des maladies professionnelles du régime général. Il existe des pathologies spécifiques liées à l'utilisation d'hexane qui sont

3. ppm : partie par million.

Tableau n° 84

Régime général

Affections engendrées par les solvants organiques liquides à usage professionnel : hydrocarbures liquides aliphatiques ou cycliques saturés ou insaturés et leurs mélanges ; hydrocarbures halogénés liquides ; dérivés nitrés des hydrocarbures aliphatiques ; alcools ; glycols, éthers de glycol ; cétones ; aldéhydes ; éthers aliphatiques et cycliques, dont le tétrahydrofurane ; esters ; diméthylformamide et diméthylacétamide ; acétonitrile et propionitrile ; pyridine ; diméthylsulfone et diméthylsulfoxyde.

Date de création : Décret du 22 juillet 1987

Dernière mise à jour : Décret du 25 mars 2007

Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste limitative des travaux susceptibles de provoquer ces maladies
- A - Syndrome ébrieux ou narcotique pouvant aller jusqu'au coma. Dermites, conjonctivites irritatives. Lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané.	7 jours 7 jours 15 jours	- A - Préparation, emploi, manipulation des solvants.
- B - Encéphalopathies caractérisées par des altérations des fonctions cognitives, constituées par au moins trois des six anomalies suivantes : – ralentissement psychomoteur ; – troubles de la dextérité, de la mémoire, de l'organisation visuospatiale, des fonctions exécutives, de l'attention, et ne s'aggravant pas après cessation de l'exposition au risque. Le diagnostic d'encéphalopathie toxique sera établi, après exclusion des troubles cognitifs liés à la maladie alcoolique, par des tests psychométriques et confirmé par la répétition de ces tests au moins six mois plus tard et après au moins six mois sans exposition au risque.	1 an (sous réserve d'une durée d'exposition d'au moins 10 ans)	- B - Traitement des résines naturelles et synthétiques. Emploi de vernis, peintures, émaux, mastics, colles, laques. Production de caoutchouc naturel et synthétique. Utilisation de solvants comme agents d'extraction, d'imprégnation, d'agglomération, de nettoyage, comme décapants, dissolvants ou diluants. Utilisation de solvants en tant que réactifs de laboratoire, dans les synthèses organiques, en pharmacie, dans les cosmétiques.

Intoxications professionnelles par l'hexane

Date de création : Décret du 23 février 1973

Dernière mise à jour : –

Maladies engendrées par l'hexane	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Polynévrites, avec troubles des réactions électriques.	30 jours	Travaux de collage, notamment sur cuir ou matière plastique, avec des produits contenant de l'hexane.

prises en compte dans le tableau n° 59 des maladies professionnelles du régime général.

De plus, les naphtas ou coupes pétrolières peuvent parfois comporter des additifs ou substances spécifiques qui font l'objet de tableaux de maladies professionnelles particuliers (toluène ou xylènes dans le tableau n° 4 bis, par exemple).

3.3 Risque incendie et explosion

C'est l'un des risques majeurs lors de l'utilisation des solvants pétroliers. En effet, ils sont tous inflammables exceptés les solvants couramment appelés « de classe A₃ »⁴ qui sont non inflammables à température ambiante. Cependant, utilisés à chaud, les hydrocarbures de classe A₃ retrouvent les mêmes caractéristiques d'inflammabilité que les autres solvants pétroliers.

Les vapeurs de ces substances peuvent former avec l'air des mélanges explosifs.

3.4 Réactivité

Dans des conditions normales de température et de pression, ce sont des produits stables. Ils peuvent cependant réagir violemment avec les agents oxydants forts. Ils ne corrodent pas les métaux usuels et sont donc généralement stockés dans les conteneurs métalliques.

3.5 Risque pour l'environnement

Les solvants pétroliers sont tous des composés organiques volatils⁵ (COV). Leur émission dans l'atmosphère contribue à la production d'ozone dans la troposphère⁶ par réaction photochimique, augmentant ainsi les risques pour les personnes asthmatiques ou souffrant d'insuffisance respiratoire.

En cas de rejet dans un milieu aquatique, les solvants pétroliers surnageront à la surface. Il peut être envisagé de stopper leur progression par des barrages flottants et, éventuellement, de récupérer cette pollution au moyen d'absorbants par exemple.

Leur biodégradabilité est faible, variable selon leur nature : les solvants pétroliers à forte teneur en hydrocarbures aromatiques seront, par exemple, plus toxiques pour les organismes aquatiques.

3.6 Reconnaître le risque

En première approche, les dangers des solvants pétroliers seront identifiés par leur étiquetage.

Depuis le 20 janvier 2009, un nouveau dispositif de classification et d'étiquetage est entré en vigueur (www.inrs.fr/focus/nouvel-etiquetage.html). Il s'agit du règlement européen CLP (Classification, Labelling and Packaging).

Pour les substances, les deux systèmes – le système de classification et d'étiquetage préexistant et le règlement CLP – ont coexisté jusqu'au 1^{er} décembre 2010 (*voir tableau ci-contre*). Il en est de même pour les mélanges, anciennement appelés préparations : les deux systèmes cohabiteront jusqu'au 1^{er} juin 2015.

Dans de nombreux cas, les indications portées par l'étiquette ne sont pas suffisantes et il est important de connaître plus précisément la composition du mélange.

L'outil d'information disponible sur les lieux de travail est la fiche de données de sécurité du produit, fiche qui doit être obligatoirement jointe à la livraison pour les produits dangereux. En complément, de nombreux écrits sont disponibles sur les solvants et permettent une information précise sur les dangers des solvants pétroliers.

Mais la connaissance des produits ne suffit pas, il faut détailler la manière de les utiliser et donc analyser le poste de travail ainsi que tout le cheminement des produits de leur réception à leur élimination.

4. PRÉVENTION DES RISQUES

4.1 Substitution

La substitution des solvants pétroliers les plus dangereux doit être étudiée :

- Il faut s'orienter vers le solvant qui aura le point d'éclair le plus élevé possible, donc de préférence vers les hydrocarbures pétroliers dits de « classe A₃ », c'est-à-dire de point d'éclair supérieur à 55 °C, et ce afin de limiter les risques d'incendie ou d'explosion.

4. Hydrocarbures de point d'éclair supérieur à 55 °C.

5. Un COV est un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus, à une température de 293,15 °Kelvin (20 °Celsius) ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières.

6. Couche atmosphérique la plus proche du sol.

Substance	N° CAS	Système d'étiquetage préexistant (règlement CLP modifié, annexe VI, tableau 3.2)		Règlement CLP modifié (annexe VI, tableau 3.1)	
		Symbole(s) et indication(s) de danger	Phrase(s) de risque	Pictogramme(s) et mention d'avertissement	Mention(s) de danger et mention additionnelle de danger
Hexane	110-54-3	   F - Facilement inflammable Xn - Nocif N - Dangereux pour l'environnement	R11 R38 R48/20 R62 R65 R67 R51/53	    DANGER	H225 H361f H304 H373 H315 H336 H411
Heptane	142-82-5	   F - Facilement inflammable Xn - Nocif N - Dangereux pour l'environnement	R11 R38 R65 R67 R50/53	    DANGER	H225 H304 H315 H336 H410
Cyclohexane	110-82-7	   F - Facilement inflammable Xn - Nocif N - Dangereux pour l'environnement	R11 R38 R65 R67 R50/53	    DANGER	H225 H304 H315 H336 H410
Essences spéciales (naphta désaromatisé) (*)(**)	64742-49-0 64742-73-0	 Xn - Nocif	R65	 DANGER	H304
White-spirit désaromatisé (*)(**)	8052-41-3 64742-48-9 64742-82-1	 Xn - Nocif	R65	 DANGER	H304
Pétroles lampants (kérosène désaromatisé) (*)	64742-47-8 64742-81-0	 Xn - Nocif	R65	 DANGER	H304

(*) Cette classification doit être complétée en tant que de besoin par les effets autres que ceux couverts par le règlement CLP modifié (voir Note H).

(**) La classification comme cancérigène ou mutagène peut ne pas s'appliquer s'il peut être établi que la substance contient moins de 0,1 % poids/poids de benzène.

Aujourd'hui, la majorité de ces solvants sont dans ce cas de figure, c'est pourquoi l'étiquetage « Toxique » avec les phrases de risque R45 et R 46 ou « Danger pour la santé » avec les mentions de danger H340 et H350 n'a pas été retenu (voir Note P).

R45 : Peut provoquer le cancer - R46 : Peut provoquer des altérations génétiques héréditaires - H340 : Peut induire des anomalies génétiques - H350 : Peut provoquer le cancer.

Signification des phrases de risque

R11	Facilement inflammable
R38	Irritant pour la peau
R48/20	Nocif : risques d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation
R50/53	Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
R51/53	Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
R62	Risque possible d'altération de la fertilité
R65	Nocif : peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion
R67	L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges

Signification des mentions de danger

H225	Liquides et vapeurs très inflammables
H304	Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires
H315	Provoque une irritation cutanée
H336	Peut provoquer somnolence et vertiges
H361f	Susceptible de nuire à la fertilité
H373	Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
H411	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

- Il faut éviter l'emploi d'hexane et le substituer, si possible, par le cyclohexane, l'heptane ou une coupe pétrolière de moindre toxicité.

4.2 Stockage

Il faut s'efforcer de minimiser l'emploi des solvants pétroliers. On veille, par exemple, à ne stocker que les quantités nécessaires à l'utilisation.

Le stockage est généralement effectué dans des récipients métalliques fermés (fûts ou containers) qui sont entreposés dans des locaux spécifiques, munis de ventilation générale, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur. Pour de grandes quantités, on peut stocker en vrac dans des bacs qui posséderont un toit ou un écran flottant pour éviter toute émission à l'atmosphère.

Tous les locaux de stockage doivent être munis de cuvette de rétention ayant la capacité de contenir au moins le contenu du plus grand réservoir ou la moitié de la totalité des réservoirs stockés.

4.3 Protection collective

Autant que faire se peut, les opérations industrielles doivent être effectuées en circuit fermé afin d’éviter tout risque d’incendie ou d’explosion.

Toutes les installations électriques, y compris l’éclairage, des locaux où peuvent être présentes des vapeurs de solvants pétroliers doivent être adaptées à la zone de risque, conformément aux directives européennes ATEX. Il faut éviter toute accumulation d’électricité statique et interdire de fumer dans les locaux.

En l’absence de machine spécifiquement adaptée au risque d’incendie/explosion, il sera nécessaire d’utiliser le solvant à une température inférieure de 20 °C à son point d’éclair (température d’utilisation < PE-20 °C).

Les locaux de travail seront correctement ventilés (ventilation générale). Les quelques manipulations manuelles inévitables doivent être effectuées à un poste de travail muni d’un dispositif d’aspiration des vapeurs à leur source d’émission.

Dans la pratique, il est recommandé de minimiser l’exposition respiratoire en respectant les valeurs limites d’exposition professionnelle suivantes dans les locaux de travail (voir premier tableau ci-dessous).

Substance	N° CAS	VL 8 h (ppm)	VL 8 h (mg/m³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m³)
n-Hexane	110-54-3	20	72	/	/
n-Heptane	142-82-5	400	1 668	500	2 085
Cyclohexane	110-82-7	200	700	375	1 300
Essences spéciales (Naphta léger désaromatisé)	64742-49-0 64742-73-0	/	1 000 Objectif : 500 ^(*)	/	1 500
White-spirit désaromatisé	8052-41-3 64742-48-9 64742-82-1	/	1 000 Objectif : 500 ^(*)	/	1 500
Pétroles lampants (Kérosène désaromatisé)	64742-47-8 64742-81-0	/	1 000 Objectif : 500 ^(*)	/	1 500

* La valeur de 500 mg/m³ était un objectif provenant de la circulaire du 12 juillet 1993.

4.4 Protection individuelle

Toute manipulation manuelle de solvants pétroliers ou de préparations en contenant doit s’assortir des précautions ci-dessous.

• Éviter l’inhalation des vapeurs

En cas d’urgence ou de travaux exceptionnels de courte durée dans des atmosphères polluées par des solvants pétroliers, il est nécessaire de porter un appareil de protection respiratoire.

En cas d’utilisation de masque à cartouche, le type de filtre est désigné par le marquage A₁, A₂ ou A₃ (le chiffre représente la capacité de piégeage, sachant que la classe 3 correspond à la plus grande capacité de piégeage) accompagné d’une bande de couleur marron. En cas d’application par pulvérisation, un filtre de type A₂P₂ (bandes marron et blanc) est recommandé.

• Éviter le contact cutané

Dès lors qu’il y a probabilité de contact avec la main, il s’avère indispensable de porter des gants de protection appropriés à la tâche à effectuer et au produit manipulé.

Le second tableau ci-dessous présente, à titre indicatif, la résistance de matériaux constitutifs des gants à quelques solvants pétroliers.

Attention : La résistance des gants dépendra non seulement de la matière, mais aussi de l’épaisseur du gant, du processus de fabrication du gant et des conditions réelles d’utilisation.

De manière générale, les gants en nitrile épais résistent bien aux solvants pétroliers courants.

N° CAS : classification des substances chimiques du Chemical Abstract Service.

La VL 8 h est une valeur destinée à protéger les travailleurs des effets à long terme, mesurée ou estimée sur la durée d’un poste de travail soit 8 heures.

La VLCT (valeur limite court terme) est une valeur destinée à protéger les travailleurs des effets des pics d’exposition. Elle se rapporte à une durée de référence de 15 minutes (sauf indication contraire).

	Caoutchouc Butyle	Latex	Néoprène	Nitrile	Polyéthylène	PVA ¹	PVC ²
n-Hexane	—	—	—	++	—	++	—
n-Heptane	—	—	—	++	/	++	—
Cyclohexane	—	—	—	++	—	+	—
White-spirit	—	—	=	++	/	+	—

Légende

- ++ recommandé (résistance supérieure à 8 heures)
- + recommandé (résistance supérieure à 4 heures)
- = à utiliser avec précaution (courtes périodes d’utilisation, produits peu dangereux)
- le gant laisse passer le produit ou se dégrade
- / pas d’information

¹ Alcool polyvinylique, ne résiste pas à l’eau ni aux solutions aqueuses

² Chlorure de polyvinyle

4.5 Protection de l'environnement

Les rejets atmosphériques de vapeurs de solvants pétroliers doivent être limités et sont réglementés dans le cadre de directives européennes dites COV, la directive 1999/13/CE et la directive 2004/42/CE.

Les solvants pétroliers usés ou souillés ne doivent pas être rejetés dans le milieu naturel. Ce sont souvent des produits qui ne se dégradent pas facilement et qui peuvent être recyclés par distillation en vue de leur réutilisation.

Trop souillés, ils devront être détruits par incinération dans des centres de traitement spécialisés.

POUR EN SAVOIR PLUS

Fiches toxicologiques de l'INRS

- FT 17. Cyclohexane.
- FT 94. White-spirit (Naphta hydrotraité à point d'ébullition bas).
- FT 96. Essences spéciales.
- FT 113. Hexane.
- FT 140. Pétroles lampants (Kérosène).
- FT 168. Heptane.

Documents INRS

- *Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004*, ND 2230, 2005.
- *Réactions chimiques dangereuses*, ED 697, 2003.

Autres références

- *Encyclopedia of occupational health and safety*, 4th edition, vol. 4, International Labor Office, Geneva, 1998.
- F. Testud, *Pathologie toxique en milieu de travail*, 3^e édition, Éd. ESKA, 2005.
- P. Arnaud, *Cours de chimie organique*, Éd. Dunod, 1997.
- K. Forsberg, S. Z. Mansdorf, *Quick Selection Guide to Chemical Protective Clothing*, John Wiley & Sons inc., 5th edition, 2007.
- M. Gerin, *Solvants industriels*, Éd. Masson, 2002.
- CETIM, AEROSPATIALE, *Guide de choix et d'utilisation des solvants et dégraissants industriels*, 1998.

AUTEUR : CHRISTINE BOUST,
MISE À JOUR : ALINE MARDIROSSIAN,
DÉPARTEMENT EXPERTISE ET CONSEIL TECHNIQUE, INRS