

Les esters

1. DESCRIPTION ET UTILISATION

Les esters sont une famille de solvants oxygénés que l'on peut classer, pour leur utilisation en tant que solvants, en trois catégories :

- les acétates sont les esters les plus utilisés comme solvants. Ils sont souvent mélangés à d'autres solvants, par exemple dans les peintures et laques pour l'industrie du bois, dans les encres d'imprimerie ou dans les produits anticorrosifs ;
- les esters d'acides dicarboxyliques (connus aussi sous le nom de DBE¹) sont utilisés, notamment, en formulation de peintures ou dans des préparations décapantes ou de nettoyage ;
- les agrosolvants regroupent les esters d'acides gras (issus de graines riches en huiles végétales) et le lactate d'éthyle (issu de la fermentation du sucre). Les esters d'huile végétale ont connu un développement important de par leur utilisation en tant que carburants (esters de colza en Europe et esters de soja aux USA) ces dernières années. Leur utilisation comme solvant se développe en particulier pour le nettoyage des presses offset en imprimerie. On les retrouve aussi, par exemple, dans des solutions de dégoudronnage, en décapage de peintures sèches, en nettoyage métallique, en nettoyage de façades ou de graffiti. Le lactate d'éthyle est utilisé à froid comme nettoyant et dégraissant de pièces métalliques ou comme solvant des colorants basiques, de la nitrocellulose et des résines cellulosiques.

La γ -butyrolactone (ou GLB) est un solvant présent dans des dissolvants pour vernis et colles, des produits pour décapage pour peintures, des produits de nettoyage pour jantes. Elle est également utilisée comme intermédiaire de fabrication des pyrrolidones et intervient dans la production de pesticides, d'herbicides et d'engrais.

En 2005, la proportion d'esters consommés en France représentait environ 10 % de la consommation totale de solvant, dont 6,5 % d'acétate d'éthyle².

Un peu de chimie

Les esters organiques sont caractérisés par la présence d'un groupement carboxyle (C=O) au sein d'une chaîne de carbones et d'hydrogènes plus ou moins longue et (C-O) complexe.



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. DBE : Dibasic Esters, sigle américain regroupant l'adipate de diméthyle, le glutarate de diméthyle et le succinate de diméthyle.

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

Les acétates résultent de la réaction d'un alcool avec de l'acide acétique pour donner une molécule de forme $\text{CH}_3\text{-CO-O-R}$. On peut trouver :

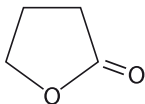
- l'acétate de méthyle ($\text{R} = \text{CH}_3$) ;
- l'acétate d'éthyle ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) ;
- les acétates de *n*-propyle et d'isopropyle ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$) ;
- les acétates de *n*-butyle et d'isobutyle ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$).

Le lactate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CO-O-C}_2\text{H}_5$) est fabriqué à partir de la fermentation du sucre.

Les esters d'acides dicarboxyliques comportent deux fonctions esters. Ils sont commercialement proposés sous la forme de mélanges d'adipate de diméthyle, de glutarate de diméthyle et de succinate de diméthyle. Ce sont des sous-produits de la synthèse de nylons.

Les esters d'acides gras végétaux sont fabriqués par transestérification, réaction chimique durant laquelle un ester (les huiles et graisses végétales sont elles-mêmes des esters) se transforme en un autre ester. On obtient ainsi des mélanges dont la composition est déterminée par celle des acides gras de l'huile végétale d'origine.

La γ -butyrolactone est une lactone (ester interne), issue de l'estérification intramoléculaire d'un acide-alcool :



2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les esters sont des liquides incolores. Les acétates sont volatils à température ambiante alors que les esters d'acides dicarboxyliques ou les agrosolvants possèdent des tensions de vapeur relativement faibles.

Tous les esters ont une odeur agréable et légère, souvent caractérisée de fruitée. Les acétates sont perceptibles à l'odorat à des valeurs de concentration dans l'atmosphère très faibles (0,04 ppm³ pour l'acétate de *n*-butyle, par exemple).

Ils sont tous solubles dans de nombreux solvants organiques mais peu ou pas solubles dans l'eau (exception faite de l'acétate de méthyle).

Leurs caractéristiques d'inflammabilité dépendent des substances. En effet, les acétates les plus légers (acétate de méthyle, acétate d'éthyle, acétate de propyle et acétate d'isobutyle par exemple) sont facilement inflammables (point d'éclair < 21 °C). Les autres esters, tout en restant combustibles, ne sont pas considérés comme inflammables.

Ils sont, de plus, susceptibles d'accumuler les charges électrostatiques lors de leur manipulation (circulation dans des tuyaux, transfert en pluie...).

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.

3. ppm : partie par million.

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.

On dispose de peu de données toxicologiques spécifiques pour ces substances de natures extrêmement diverses. La plupart de ces données sont jugées comme sans effet particulier.

Il faut toutefois noter que les acétates sont rapidement transformés au niveau de l'organisme, par des enzymes spéciales, en acide acétique et alcool correspondant, il conviendra donc de vérifier l'effet de ce dernier pour évaluer les dangers de l'ester.

Un solvant doit être ici mentionné, la γ -butyrolactone. En milieu professionnel, elle pénètre dans l'organisme par voie respiratoire (vapeurs) et par voie cutanée. Mais aucune étude sur les effets d'une intoxication aiguë par voies dermale et inhalatoire n'est disponible.

Les effets aigus liés à la γ -butyrolactone ont été décrits suite à des ingestions accidentelles surtout chez l'enfant et/ou des volontaires (dissolvant pour colle ou vernis à ongles à base de γ -butyrolactone, suppléments alimentaires, toxicomanies). Ont été notamment observés des troubles de conscience avec des mouvements anormaux pouvant aller jusqu'au coma dans les cas les plus graves.

3.2 Maladies professionnelles

L'exposition des salariés aux esters, dans le cadre de leur activité professionnelle, peut provoquer des maladies reconnues et indemnisées par le régime général d'assurance maladie. Ils apparaissent dans le tableau n° 84 des maladies professionnelles du régime général (*voir ci-contre*).

3.3 Risque d'incendie et explosion

Les esters couramment utilisés sont inflammables. À température ambiante, en présence d'une flamme nue, d'une étincelle ou d'une source de chaleur importante, certains acétates

s'enflammeront instantanément. Leurs vapeurs peuvent former avec l'air des mélanges explosifs. Ils ont, de plus, tendance à accumuler les charges électrostatiques.

Les autres esters sont des combustibles qui devront être manipulés avec précaution.

3.4 Réactivité

Dans des conditions normales d'utilisation, ce sont des produits stables. Les acétates s'hydrolysent légèrement au contact de l'eau en formant de l'acide acétique et un alcool. Anhydres, ils ne corrodent pas les métaux usuels mais, en présence d'humidité, ils peuvent provoquer une corrosion de certains métaux, en particulier le cuivre.

Tous les esters réagissent, parfois violemment, avec les bases et acides forts, les agents fortement oxydants (mélanges sulfochromiques ou nitrochromiques par exemple). Les mélanges d'acétate d'éthyle et de chlorure de thionyle, en présence de zinc ou de fer, sont instables et peuvent exploser.

3.5 Risque pour l'environnement

Les acétates sont tous des COV⁴ (composés organiques volatils). Leur vaporisation dans l'atmosphère contribue à la production d'ozone dans la troposphère⁵ par réaction photochimique, augmentant ainsi les risques pour les personnes asthmatiques ou souffrant d'insuffisance respiratoire.

Certains esters d'acides dicarboxyliques sont des COV mais leur potentiel d'atteinte de la couche d'ozone est faible. Les esters d'acides gras végétaux ne sont pas considérés comme des COV.

La plupart des esters sont biodégradables. Leur rejet massif à l'égout peut cependant contribuer sensiblement à la détérioration de la faune et la flore peuplant les fleuves et rivières.

3.6 Reconnaître le risque

En première approche, les dangers intrinsèques des esters 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 p. suivante*). Il en est de même pour les mélanges, anciennement appelés préparations : les deux systèmes cohabiteront jusqu'au 1^{er} juin 2015.

4. Un COV est un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 20 °C ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières.

5. 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
Acétate de méthyle	79-20-9	  F - Facilement inflammable Xi - Irritant	R11 R36 R66 R67	  DANGER	H225 H319 H336 EUH066
γ-Butyrolactone	96-48-0	Non classé			
Lactate d'éthyle	97-64-3	 Xi - Irritant	R10 R37 R41	   DANGER	H226 H335 H318
Acétate d'isopropyle	108-21-4	  F - Facilement inflammable Xi - Irritant	R11 R36 R66 R67	  DANGER	H225 H319 H336 EUH066
Acétate de propyle	109-60-4	  F - Facilement inflammable Xi - Irritant	R11 R36 R66 R67	  DANGER	H225 H319 H336 EUH066
Acétate d'isobutyle	110-19-0	 F - Facilement inflammable	R11 R66	 DANGER	H225 EUH066
Acétate de <i>n</i> -butyle	123-86-4	Sans objet	R10 R66 R67	  ATTENTION	H226 H336 EUH066
Acétate d'éthyle	141-78-6	  F - Facilement inflammable Xi - Irritant	R11 R36 R66 R67	  DANGER	H225 H319 H336 EUH066
Adipate de diméthyle	627-93-0	Non classé			
Glutarate de diméthyle	1119-40-0	Non classé			
Succinate de diméthyle	106-65-0	Non classé			

Signification des phrases de risque

R10	Inflammable
R11	Facilement inflammable
R36	Irritant pour les yeux
R37	Irritant pour les voies respiratoires
R41	Risques de lésions oculaires graves
R66	L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau
R67	L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges

Signification des mentions de danger

H225	Liquides et vapeurs très inflammables
H226	Liquides et vapeurs inflammables
H318	Provoque des lésions oculaires graves
H319	Provoque une sévère irritation des yeux
H335	Peut irriter les voies respiratoires
H336	Peut provoquer somnolence ou vertiges
EUH066	L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau

Cependant, les mélanges comportant des esters ne seront pas systématiquement étiquetés comme l'ester pur. Il est donc 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 esters.

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 substances les plus dangereuses doit être étudiée. Les acétates les plus légers (de méthyle ou d'éthyle) peuvent être remplacés, dans certains cas, par des acétates plus lourds, donc moins volatils.

Les esters d'acides gras d'huiles végétales sont présentés comme des substituants potentiels pour de nombreuses applications de nettoyage de par leur faible volatilité, leur relativement faible toxicité et leur biodégradabilité.

4.2 Stockage

Il faut s'efforcer de minimiser l'emploi des esters, comme celui de tous les solvants organiques. On veillera, 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.

Le verre peut aussi être utilisé pour de petites quantités si les récipients sont protégés d'une enveloppe métallique résistante.

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 cuvettes 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. Toutes les installations électriques, y compris l'éclairage, des locaux où peuvent être présentes des vapeurs d'esters 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 ces locaux.

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 dans les locaux de travail en respectant les valeurs limites d'exposition professionnelle du tableau ci-dessous.

Substance	N° CAS	VL 8 h (ppm)	VL 8 h (mg/m³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m³)
Acétate de méthyle	79-20-9	200	610	250	760
Acétate d'éthyle	141-78-6	400	1 400	/	/
Acétate de <i>n</i> -propyle	109-60-4	200	840	/	/
Acétate d'isopropyle	108-21-4	250	950	300	1 140
Acétate de <i>n</i> -butyle	123-86-4	150	710	200	940
Acétate d'isobutyle	110-19-0	150	710	200	940
Lactate d'éthyle*	97-64-3	5	25	10	50
Mélange de DBE** (adipate, glutarate et succinate de diméthyle)	627-93-0 1119-40-0 106-65-0	1,5	10	/	/

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).

* Valeurs promulguées en Suède.

** Valeurs proposées par un fabricant de DBE.

4.4 Protection individuelle

Toute manipulation mettant en contact avec des esters ou des préparations en contenant doit s'assortir des précautions ci-dessous.

• Éviter l'inhalation des vapeurs

En cas d'urgence ou pour des travaux exceptionnels de courte durée dans des atmosphères polluées par des esters, 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 effectuée et au produit manipulé. Le tableau de la page suivante présente, à titre indicatif, la résistance de matériaux constitutifs des gants à quelques esters.

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.

	Caoutchouc Butyle	Latex	Néoprène	Nitrile	Polyéthylène	PVA ¹	PVC ²
Acétate de méthyle	=	—	—	—	/	—	—
Acétate d'éthyle	=	—	—	—	—	+	—
Acétate de <i>n</i> -propyle	=	—	—	—	/	=	—
Acétate d'isopropyle	=	—	—	—	/	/	/
Acétate de <i>n</i> -butyle	=	—	—	—	—	+	—
Mélange de DBE ³ (adipate, glutarate et succinate de diméthyle)	++	—	/	=	/	=	/
γ-butyrolactone	++	—	=	—	/	=	—

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

³ Éléments indiqués dans la littérature

4.5 Protection de l'environnement

Les rejets atmosphériques de vapeurs d'esters classés COV sont fortement limités et réglementés dans le cadre de directives européennes dites COV, la directive 1999/13/CE et la directive 2004/42/CE.

Les esters usés, ou les préparations en contenant, ne doivent pas être rejetés dans le milieu naturel. Ils peuvent être régénérés par distillation et réutilisés. Naturellement combustibles, ils peuvent également être détruits par incinération dans des centres de traitement.

POUR EN SAVOIR PLUS

Fiches toxicologiques de l'INRS

- FT 18. Acétate d'éthyle.
- FT 31. Acétate de *n*-butyle.
- FT 88. Acétate de méthyle.
- FT 107. Acétate de *n*-propyle et d'isopropyle.
- FT 124. Acétate d'isobutyle.
- FT 240. Lactate d'éthyle.
- FT 247. γ-Butyrolactone.
- FT 252. Adipate de diméthyle.
Glutarate de diméthyle.
Succinate de diméthyle.

Documents INRS

- *Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004*, ND 2230, 2005.
- *Les agrosolvants*, ED 4230, 2010.

- *Réactions chimiques dangereuses*, ED 697, 2003.
- *Limitations et interdictions d'emploi et de mise sur le marché des produits chimiques en milieu professionnel*, ED 881, 2002.
- *Les mélanges explosifs. 1. Gaz et vapeurs*, ED 911, 2004.

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.
- D. Begin, M. Gérin, *La substitution des solvants par les esters d'acides dicarboxyliques (BDE). Bilans de connaissance*, IRRST, Montréal, 1999.
- 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.

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