

Substances chimiques et agents biologiques

Études et recherches

RAPPORT R-567



Recension des outils de comparaison des solvants

*Denis Bégin
Maximilien Debia
Michel Gérin*



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

NOS RECHERCHES

Mission *travaillent pour vous !*

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

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

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

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

Pour en savoir plus

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour.

De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement. www.irsst.qc.ca

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

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales
2008

ISBN : 978-2-89631-277-1 (version imprimée)

ISBN : 978-2-89631-278-8 (PDF)

ISSN : 0820-8395

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,
mai 2008



Substances chimiques et agents biologiques

Études et recherches

■ RAPPORT R-567

Recension des outils de comparaison des solvants

Avis de non-responsabilité

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

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

*Denis Bégin, chimiste, M.Sc., Maximilien Debia, M.Sc.
et Michel Gérin, chimiste, Ph.D.*

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

Cliquez recherche
www.irsst.qc.ca



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

CONFORMÉMENT AUX POLITIQUES DE L'IRSS

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

Résumé

De nombreux travailleurs sont quotidiennement exposés à divers solvants toxiques ou inflammables. La substitution des solvants constitue le moyen de prévention de choix. Elle consiste à remplacer les solvants indésirables par des produits ou des procédés moins dangereux. La comparaison des solvants de remplacement potentiellement utilisables est une étape cruciale et complexe de la démarche de substitution. L'objectif de ce travail était de recenser les outils disponibles (méthodes, logiciels) utilisés pour effectuer des comparaisons de solvants en prenant en compte les aspects sanitaire, sécuritaire, environnemental et technique d'un projet de substitution. La méthode utilisée a consisté en une revue de la littérature scientifique et technique complétée de contacts avec les auteurs de certains outils. Treize outils de comparaison sont documentés : Modèle à colonnes, VHR, CleanerSolutions, Cleantool, MAL-code, GISCODE, IRCHS, P2OASys, EHI, SUBTEC, PARIS II, EHS, Rowan. Quelques outils auxiliaires pour estimer des données physicochimiques, environnementales ou toxicologiques manquantes sont aussi abordés. Les outils de comparaison des solvants varient passablement quant à leur complexité générale, leur approche de la volatilité (pression de vapeur, taux d'évaporation), la possibilité de considérer les mélanges de solvants, le poids de la réglementation (le plus souvent étrangère), la prise en compte du procédé, la convivialité et leur disponibilité. Certains outils permettent de mettre l'accent sur des aspects jugés plus importants dans une situation donnée, p.ex. la protection cutanée par rapport à celle des voies respiratoires. Quelques outils proposent directement des solutions de remplacement, commerciales ou génériques. Il existe des outils dont l'objectif principal est la protection du travailleur (VHR, MAL-code, GISCODE, SUBTEC, EHI) alors que les autres mettent l'accent sur la protection de l'environnement. L'usage de certains outils est réservé à des procédés particuliers (p.ex. CleanerSolutions et Cleantool pour le nettoyage et le dégraissage) alors que d'autres outils sont génériques. Aucun outil recensé ne comble tous les besoins de l'hygiéniste industriel, leur combinaison pouvant s'avérer profitable.

Table des matières

Résumé	i
Table des matières	iii
Liste des sigles et acronymes	v
1.0 Introduction	1
2.0 Méthode	3
3.0 Résultats	5
3.1 Modèle à colonnes	5
3.2 Rapport de danger de vapeur.....	7
3.3 Outils d'information et d'aide à la décision	9
3.3.1 CleanerSolutions Database	9
3.3.2 Cleantool.....	11
3.4 Systèmes d'étiquetage	12
3.4.1 MAL-code	12
3.4.2 GISCODE	13
3.5 Systèmes de codage hiérarchique des dangers.....	14
3.5.1 IRCHS.....	14
3.5.2 P2OASys	15
3.5.3 EHI.....	17
3.6 Logiciels intégrés.....	17
3.6.1 Indice SUBFAC et logiciel SUBTEC	17
3.6.2 PARIS II	20
3.7 Outils spécialisés pour les industries pharmaceutique et chimique.....	22
3.7.1 EHS Assessment Method / Ecosolvent.....	22
3.7.2 Rowan Solvent Selection Table	23
3.8 Outils auxiliaires	24
3.8.1 Paramètres physicochimiques et environnementaux.....	24
3.8.2 Toxicologie.....	25
3.9 Synthèse des outils	25
4.0 Discussion.....	29
4.1 Modèle à colonnes	29
4.2 Rapport de danger de vapeur.....	29
4.3 Outils d'information et d'aide à la décision	31
4.4 Systèmes d'étiquetage	31
4.5 Systèmes de codage hiérarchique des dangers.....	33
4.6 Logiciels intégrés.....	35
4.7 Outils spécialisés pour les industries pharmaceutique et chimique.....	38
4.8 Outils auxiliaires	38
5.0 Considérations générales et recommandations	39
6.0 Bibliographie	43
Annexe I : Dénominations de l'UICPA	55
Annexe II : Paramètres du modèle à colonnes	57
Annexe III : Concentration de vapeur saturante.....	59
Annexe IV : Détermination des chiffres du MAL-code.....	61

Annexe V : GISCODE - Adhésifs et apprêts pour revêtements de sol.....	69
Annexe VI : Scores environnemental et de SST dans IRCHS	71
Annexe VII : Catégories et critères de P2OASys.....	79
Annexe VIII : Calcul de l'indice EHI.....	83
Annexe IX : Substances incluses dans SUBTEC.....	85
Annexe X : Calcul des indices dans PARIS II	87
Annexe XI : Calcul des indices du système Rowan	95

Liste des sigles et acronymes

ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists
AGS : Ausschuss für Gefahrstoffe = Comité sur les substances dangereuses
AWARE : Adequate Warning and Air Requirement
CAA : Clean Air Act
CAS : Chemical Abstracts Service
CFC : Chlorofluorocarbone
CFR : Code of Federal Regulations
ChemSTEER : Chemical Screening Tool for Exposures & Environmental Releases
CL₅₀ : Concentration létale cinquante
CMTI : Clean Manufacturing Technology Institute
CO₂ : Dioxyde de carbone
COV : Composé organique volatil
C_{sat} : Concentration de vapeur saturante
CSST : Commission de la santé et de la sécurité du travail
DBO : Demande biologique en oxygène
DEREK : Deductive Estimation of Risk from Existing Knowledge
DIPPR : Design Institute for Physical Property Data
DL₅₀ : Dose létale cinquante
EA : Écotoxicité aquatique
ECR : European Chemicals Bureau
EHI : Exposure Hazard Index
EHS : Environmental Health and Safety
EPISuite : Estimation Program Interface (EPI) Suite
FBC : Facteur de bioconcentration
GISBAU : Gefahrstoff-Informationssystem der Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft = Système d'information sur les substances dangereuses du regroupement des caisses mutuelles d'assurance accident
GISCODE : Code du système d'information sur les substances dangereuses
HAP : Hazardous Air Pollutant
Hazassess : Asthma Hazard Assessment Program for low molecular mass organic chemicals
HMIS : Hazardous Materials Identification System
HSDB : Hazardous Substances Data Bank
HSE : Health and Safety Executive
IGS : Indice global de solvant
IRCHS : Indiana Relative Chemical Hazard Score
K_{oe} : Coefficient de partage octanol-eau
LOAEL : Lowest Observed Adverse Effect Level
MAL : Maleteknisk Arbejdshygiejnisk Luftbehov = Quantité d'air nécessaire à l'hygiène du travail
NESHAP : National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants
NFPA : National Fire Protection Association

NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health

NOEL : No Observable Effect Level

O₃ : Ozone

OSHA : Occupational Safety and Health Administration

P2OASys : Pollution Prevention Option Analysis System

Pa : Pascal

PA : Potentiel d'acidification

PARIS : Program for Assisting the Replacement of Industrial Solvents

PDO : Potentiel de destruction de la couche d'ozone stratosphérique

PEL : Permissible Exposure Limit

PFO : Potentiel de formation d'ozone troposphérique

pH : Potentiel d'hydrogène

PRG : Potentiel de réchauffement global

QSAR : Quantitative Structure-Activity Relationship

REL : Recommended Exposure Limit

RepTox : Service du répertoire toxicologique de la CSST

RHI : Respiratory Hazard Index

SACO : Substance appauvrissant la couche d'ozone

SAGE : Solvent Alternatives Guide

SHI : Skin Hazard Index

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

SO₂ : Dioxyde de soufre = anhydride sulfureux

SST : Santé et sécurité du travail

SUBFAC : Substitution Factor

SUBTEC : Substitution Technique

THI : Toxicité humaine par ingestion

THRC : Toxicité humaine par exposition respiratoire ou cutanée

TLV-TWA : Threshold Limit Value – Time-Weighted Average

TPN : Température et pression normales

TPS : Température et pression standards

TRGS : Technische Regeln für Gefahrstoffe = Règlements techniques concernant les substances dangereuses

TURI : Toxics Use Reduction Institute

UNIFAC : UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient

UNIQUAC : Universal Quasi Chemical

US DOT : United States Department of Transport

USEPA : United States Environmental Protection Agency

VGP : Validité globale pondérée

VHI : Vapour Hazard Index

VHR : Vapour Hazard Ratio

VLE : Valeur limite d'exposition professionnelle

WEEL : Workplace Environmental Exposure Level

WGK : Wassergefährdungsklasse = Classe de danger pour l'eau

1.0 Introduction

L'exposition professionnelle aux solvants organiques est toujours une préoccupation majeure des spécialistes de la santé au travail (91) et des autorités de santé publique (98). Quatorze millions de tonnes de solvants sont utilisées annuellement dans le monde, les États-Unis en consommant environ le quart (16). On a estimé récemment que 14,7 % de l'ensemble des salariés français sont exposés au moins à un solvant dans le cadre de leur travail (11). Si l'on applique ce pourcentage à l'ensemble des travailleurs couverts¹ par la Commission de la santé et de la sécurité du travail (CSST), environ 450 000 travailleurs québécois seraient exposés aux solvants. Marchand et Blanc rapportent que 9,5 % des répondants de l'Enquête sociale et de santé au Québec se sont déclarés souvent ou très souvent exposés aux solvants. À titre de comparaison, 4,4 % se sont déclarés exposés aux fumées de soudage et 1,3 % aux pesticides. L'enquête a été réalisée en 1998 auprès de 11 989 ménages et 20 773 répondants (taux de réponse combiné = 69 %) dont 11 735 personnes ayant un emploi au moment de l'enquête, représentant 424 occupations (94).

Dans la hiérarchie des moyens de prévention face aux substances dangereuses en milieu de travail la substitution occupe le premier rang (97). La substitution des solvants est une démarche de prévention primaire visant à éliminer à la source les dangers pour les travailleurs en remplaçant un solvant toxique et/ou inflammable par un produit ou un procédé moins dangereux (61). La comparaison des solvants de remplacement potentiellement utilisables est une étape cruciale de notre démarche de substitution qui se décline en neuf étapes (14). En effet, après avoir identifié le problème (étape 1), formé un comité de substitution (étape 2), étudié le problème et défini des critères de sélection (étape 3), proposé des options de rechange (étape 4), réalisé des essais à petite échelle (étape 5), les sixième et septième étapes consistent à évaluer les conséquences des options retenues pour ensuite les comparer et faire un choix. Ces étapes nécessitent de rassembler et synthétiser une documentation scientifique importante dans des domaines très variés, et de procéder à un choix intégrant ces diverses dimensions. Cette partie de la démarche de substitution est complexe et exige une expertise en toxicologies industrielle et environnementale, ce qui n'est pas toujours à la portée d'un intervenant en hygiène du travail gouvernemental ou consultant.

Nos travaux antérieurs nous ont appris que divers chercheurs et organismes ont développé des logiciels, systèmes de codage ou indices de danger qui pourraient servir aux sixième et septième étapes de notre démarche de substitution. Nous faisons l'hypothèse que l'emploi de ces outils peut éviter à l'intervenant le recours à l'expertise toxicologique. Certains outils sont simples d'utilisation alors

¹ 3 079 400 travailleurs en 2006 (36).

que d'autres sont plus complexes. Mis à part le texte de Filskov et coll. (56), aucune recension de ces différents outils dans une perspective d'utilisation par des intervenants en hygiène industrielle pour la substitution des solvants n'a été identifiée dans la littérature. L'objectif de ce travail était de réaliser une telle recension.

2.0 Méthode

L'identification des outils de comparaison des solvants a été réalisée par une recherche bibliographique dans les bases de données suivantes : Current Contents² (76), EMBASE³ (52), Engineering Village⁴ (53), ISST⁵ (35), PubMed⁶ (146), Références SST⁷ (23), SciFinder Scholar⁸ (22), Toxline⁹ (103). Cette recherche a été complétée en compulsant plusieurs sites Web d'organisations telles que l'Agence étasunienne de protection de l'environnement (United States Environmental Protection Agency, USEPA)¹⁰ et l'organisme britannique exerçant le pouvoir exécutif en matière de santé et de sécurité du travail (United Kingdom Health and Safety Executive, HSE)¹¹. Dans deux cas, une rencontre avec certains auteurs s'est avérée nécessaire pour obtenir des informations supplémentaires sur leur outil.

Les noms chimiques triviaux sont généralement utilisés dans le texte au lieu de la dénomination de l'Union internationale de chimie pure et appliquée¹² (UICPA) (p.ex. d-limonène à la place de (4S)-4-isopropényl-1-méthylcyclohexène) sauf pour les dénominations très simples (p.ex. butan-2-one pour méthyléthylcétone). L'annexe I donne cependant l'équivalent UICPA pour plusieurs de ces substances. Les noms UICPA ont été déterminés à l'aide du gratuiciel ChemSketch (version 5.12) de la société Advanced Chemistry Development Inc.¹³ (Toronto, ON), et de la base de données Termium (19).

² <http://scientific.thomson.com/products/a-z/c/>

³ <http://www.embase.com/>

⁴ <http://www.engineeringvillage2.org>

⁵ <http://centredoc.csst.qc.ca/>

⁶ <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/sites/entrez>

⁷ Comprenant les bases de données Canadiana, CISILO, HSELINE, INRS-Bibliographie, NIOSHTIC, NIOSHTIC-2, OSHLINE; voir : <http://ccinfoweb.cchst.ca/bibliographic/search.html>

⁸ <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR/index.html>

⁹ <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

¹⁰ <http://www.epa.gov>

¹¹ <http://www.hse.gov.uk>

¹² <http://www.iupac.org/>

¹³ <http://www.acdlabs.com/>

3.0 Résultats

Pour faciliter la présentation des résultats et dans la mesure du possible, les outils de comparaison des solvants ont été regroupés en grandes catégories et sont présentés par ordre croissant de complexité. Afin d'alléger le texte de cette section, la plupart des explications détaillées (p.ex. équations) concernant ces outils sont placées en annexe.

3.1 Modèle à colonnes

Le modèle à colonnes est une méthode utilisable directement par les petites entreprises pour réaliser des projets de substitution. Il a été élaboré en Allemagne par le BG-Institute for Occupational Safety and Health¹⁴ (131)¹⁵.

Cinq colonnes¹⁶ permettent de comparer les substances : 1) toxicités aiguë et chronique, 2) dangers pour l'environnement, 3) danger incendiaire et explosibilité, 4) potentiel d'exposition et 5) dangers causés par les procédés. À chaque colonne sont associées cinq catégories de niveau de risque : très élevé, élevé, modéré, faible et négligeable. La catégorisation s'effectue à partir de l'information disponible sur les fiches de données de sécurité allemandes : phrases de risque (30), tension de vapeur, point d'éclair, classification pour les contaminants de l'eau¹⁷. L'annexe II présente les paramètres de catégorisation dans les cinq colonnes et selon les cinq niveaux de risque.

Le produit substitutif doit idéalement être meilleur dans chacune des cinq colonnes par rapport au produit à remplacer. Cependant, le plus souvent, le produit pressenti pour la substitution est meilleur dans certaines colonnes et pire dans d'autres colonnes. Néanmoins, il peut s'avérer acceptable en fonction de la situation concrète à l'étude parce qu'une colonne peut être plus importante qu'une autre. En effet, si le procédé en question exige par exemple la présence d'une source d'ignition, le danger incendiaire et l'explosivité couplés au potentiel d'émission de la substance seront plus importants dans l'exercice global de comparaison. L'utilisateur du modèle à colonnes doit donc choisir et justifier sa pondération en fonction de l'analyse des procédés et techniques d'utilisation du solvant dans son milieu de travail.

¹⁴ Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz – BGIA, voir : <http://www.hvbg.de/e/bia/index.html>

¹⁵ Le texte anglais de Smola (http://www.hvbg.de/e/bia/prg/pdf_bild/spaltmod.pdf), à partir duquel le présent résumé a été constitué, est lui-même un résumé d'un rapport plus volumineux en langue allemande détaillant la méthode de substitution proposée (125).

¹⁶ En réalité il y a 6 colonnes mais les toxicités aiguë et chronique comptent pour une seule colonne.

¹⁷ <http://www.umweltbundesamt.de/wgs-e/index.htm>

Avant même d'utiliser le modèle à colonnes, Smola recommande de suivre les règles techniques sur les substances dangereuses, en particulier la série 600 des TRGS¹⁸, traitant de substitution. Une des TRGS a été traduite en anglais¹⁹ (32). Il faut également considérer les codes d'étiquetage des produits sur le marché allemand (p.ex. GISCODE²⁰, voir § 3.4.2).

Le modèle à colonnes est recommandé dans la réglementation allemande TRGS 440²¹ pour réaliser des projets de substitution (31). Ce règlement prévoit les cas suivants où certaines informations seraient manquantes sur les fiches de données de sécurité :

1- Si l'information sur les essais d'irritation sur la peau ou les muqueuses est manquante, la substance ou la préparation doit minimalement être classée dans la catégorie des risques faibles de la colonne de toxicité aiguë (« irritant », phrases de risque R36/37/38).

2- Si l'information est manquante quant aux essais de toxicité, la substance ou la préparation doit minimalement être classée dans la catégorie des risques élevés de la colonne de toxicité aiguë (« substance ou préparation toxique », phrases de risque R23/24/25).

3- Si l'information est manquante quant aux essais de mutagenèse, la substance ou la préparation doit minimalement être classée dans la catégorie des risques élevés de la colonne de toxicité chronique (« substance mutagène de catégorie 3 », phrase de risque R68).

4- Si l'information est manquante quant aux essais de sensibilisation cutanée, la substance ou la préparation doit minimalement être classée dans la catégorie des risques élevés de la colonne de toxicité aiguë (« peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau », phrase de risque R43).

Prenant note que les phrases de risque ne sont disponibles que sur les fiches de données de sécurité européennes, Ripple a proposé un modèle de correspondance avec les données disponibles sur les fiches étasuniennes qui pourrait être utilisé en substitution (121). L'European Chemicals Bureau (ECB)²² a produit une table de correspondance semblable.

Un formulaire Web²³, mis en ligne par l'Institut ASER à Wuppertal, permet à l'utilisateur de saisir les paramètres des diverses colonnes pour le produit à

¹⁸ Technische Regeln für Gefahrstoffe = Technical Rule for Hazardous Substances

¹⁹ http://www.baua.de/nn_21476/en/Topics-from-A-to-Z/Hazardous-Substances/TRGS/TRGS.html_nnn=true

²⁰ Système volontaire de classification établis par les fabricants allemands et les caisses mutuelles d'assurance accident dans le secteur du bâtiment. Voir : <http://www.gisbau.de/giscodes/Liste/INDEX.HTM>

²¹ http://www.baua.de/nn_16712/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/pdf/TRGS-440.pdf

²² <http://ecb.jrc.it/>

²³ <http://www.institut-aser.de/497.htm>

remplacer et le produit substitutif. Le système résume ensuite les données en proposant un tableau où l'on peut facilement comparer les produits. Le formulaire permet également de saisir d'autres paramètres d'intérêt tels que les coûts des produits, du stockage et de l'élimination des déchets. Ce système n'est cependant disponible que dans la langue de Goethe.

3.2 Rapport de danger de vapeur

Le rapport de danger de vapeur²⁴ (VHR) repose sur la notion de concentration de vapeur²⁵ saturante (C_{sat}). L'annexe III présente les connaissances élémentaires nécessaires au calcul de cette dernière. Le VHR a été introduit en hygiène industrielle en 1958 par Saltzman (126) et développé plus tard par Pependorf (114). Le VHR se définit comme le rapport entre la C_{sat} d'un solvant et sa valeur limite d'exposition professionnelle pondérée sur 8 heures (VLE) :

$$VHR = \frac{C_{sat}}{VLE} \quad (1)$$

Le VHR est sans unité et représente le potentiel d'une substance à dépasser sa propre valeur limite de par sa nature plus ou moins volatile. Plus le VHR est grand, plus le risque de surexposition des travailleurs est élevé. En substitution des solvants, on aura donc avantage à choisir des solvants de remplacement dont le VHR est le plus faible possible pour prévenir la surexposition par la voie respiratoire.

Le VHR peut varier de plusieurs ordres de grandeur d'une substance à l'autre²⁶. Pependorf a proposé l'utilisation du logarithme décimal pour réduire les chiffres manipulés (114). Le « vapour hazard index » (VHI) de la substance A est ainsi défini par l'équation suivante²⁷ :

$$VHI_A = \log_{10} \left(\frac{C_{sat}}{VLE_A} \right) = \log_{10}(VHR_A) \quad (2)$$

²⁴ On utilise généralement, même en français, le sigle VHR qui fait référence à l'expression anglaise « vapour hazard ratio ».

²⁵ Vapeur : « Substance à l'état gazeux au-dessous de sa température critique, en particulier, gaz dont le point de condensation, sous la pression atmosphérique, se trouve au-dessous de la température ordinaire » (119). Température critique : « Température au-dessus de laquelle il est impossible de liquéfier un gaz quelle que soit la pression » (46).

²⁶ Prenons l'exemple du benzène (TLV-TWA (2) = 0,5 ppm; pression de vapeur (89) = $P_{ben} = 12,7$ kPa @ 25 °C) et du propan-2-ol (TLV-TWA = 200 ppm; pression de vapeur = $P_{pro} = 6,02$ kPa @ 25 °C). $C_{sat(ben)} = (P_{ben} \div P_{atm}) \cdot 10^6 = (12,7 / 101,3) \cdot 10^6 = 125\,370$ ppm. $C_{sat(pro)} = (6,02 / 101,3) \cdot 10^6 = 59\,427$ ppm. $VHR_{ben} = C_{sat(ben)} \div TLV_{ben} = 125\,370 / 0,5 = 250\,740$. $VHR_{pro} = 59427 / 200 = 297$.

²⁷ Pour faire suite à l'exemple de la note de bas de page précédente, $VHI_{ben} = \log_{10}(250740) = 5,4$ et $VHI_{pro} = \log_{10}(59427) = 4,8$.

Il est possible de calculer des VHR pour les mélanges en effectuant la somme des VHR des composants et en pondérant par leur fraction molaire²⁸ (63) :

$$VHR_A = \sum_{i=1}^n \frac{x_i C_{sat_i}}{VLE_i} \quad (3)$$

où :

VHR_A : VHR du mélange A de n composants

x_i : fraction molaire du composant i

C_{sat_i} : Concentration de vapeur saturante du composant i

VLE_i : VLE du composant i

Cette équation n'est valide que pour les mélanges idéaux (voir la note de bas de page n° 130 page 59 concernant les solutions idéales).

Popendorf recommandait encore récemment l'utilisation du VHR comme un outil pour la substitution des solvants (115). Sun fait la même suggestion dans le domaine de la formulation des peintures (134). À l'emploi de la ville et du comté de San Francisco, Quan utilise le VHR en tandem avec des critères réglementaires²⁹ dans une méthodologie permettant de cribler des préparations chimiques données pour en arriver à choisir la moins dangereuse pour la santé et l'environnement (116). Curzons et coll. ont choisi le VHR pour évaluer le potentiel d'exposition professionnelle, constituant un des paramètres à prendre en compte dans un guide visant à aider les employés d'une multinationale de l'industrie pharmaceutique à sélectionner les solvants à utiliser ayant le moins d'impact sur la santé, la sécurité et l'environnement (38).

Kob et Altnau proposent de multiplier le VHR d'un solvant par son score d'inflammabilité NFPA³⁰ (100) afin d'obtenir un paramètre de danger du solvant (« solvant hazard parameter » ou SHP) combinant les risques sanitaire et incendiaire (81). D'autres auteurs traitent du VHR mais pas nécessairement du point de vue de la substitution. À titre d'exemple Brosseau et Lungu mentionnent son utilité pour prédire si une substance donnée sera présente dans l'air du milieu de travail sous la forme principalement d'aérosol ($VHR < 1$), d'un mélange de vapeur et d'aérosol ($1 < VHR < 100$) ou uniquement de vapeur ($VHR > 100$) (17).

²⁸ Filskov et coll. utilisent plutôt le pourcentage massique (56).

²⁹ Pour chaque substance dans la préparation considérée, on vérifie sa présence (mauvais) ou son absence (bon) sur les listes de l'État de la Californie concernant les déchets dangereux, les cancérigènes et reprotoxiques (Proposition 65), celle du USEPA concernant les 40 substances toxiques listées dans 40CFR261.24 (voir : <http://ecfr.gpoaccess.gov>), celles de l'autorité régionale de la Baie de San Francisco concernant les polluants atmosphériques et les rejets dans les égouts et on vérifie si la substance se qualifie (mauvais) ou non (bon) comme COV.

³⁰ National Fire Protection Association

3.3 Outils d'information et d'aide à la décision

Les outils d'aide à la décision ont été conçus pour être utilisés directement par les entreprises dans le domaine du dégraissage ou nettoyage de surfaces métalliques et de l'application des peintures. Nous avons décrit SAGE³¹ (40) et Coatings Guide³² (33) précédemment (60). Ces outils en ligne proposent à l'utilisateur des solutions de rechange en fonction d'une série de questions concernant la situation concrète à l'étude (p.ex. nature et dimensions de l'objet à dégraisser, traitement de surface subséquent, fonction du revêtement de surface, méthode d'application actuelle, taux de production). On ne compare pas formellement un solvant à un autre. On présente plutôt les systèmes disponibles, accompagnés de leurs avantages et inconvénients des points de vue sanitaire, sécuritaire, environnemental et du rendement (p.ex. les nettoyeurs aqueux, peintures en poudre). Ces deux outils ont été développés dans les années 1990. Il existe deux autres systèmes semblables, de conception plus récente : CleanerSolutions Database et Cleantool.

3.3.1 CleanerSolutions Database

CleanerSolutions³³ (145) est une banque de données d'essais de nettoyage et dégraissage réalisés dans un laboratoire spécialisé (« Surface Solutions Laboratory ») du Toxics Use Reduction Institute (TURI)³⁴, affilié à l'Université du Massachusetts à Lowell. Cette banque permet notamment de comparer les dégraissants et nettoyeurs commerciaux testés à l'aide d'un score (0 à 50) intégrant les questions sanitaire, sécuritaire et environnementale (145) : potentiel de réchauffement global (PRG)³⁵, potentiel de destruction de la couche d'ozone (PDO)³⁶, teneur en composés organiques volatils (COV)³⁷, cotes HMIS³⁸ (104), cotes NFPA (100), pH. L'acceptabilité du solvant est directement proportionnelle au score. CleanerSolutions assigne un score de 10 pour les substances dont le

³¹ Solvent Alternatives Guide : <http://clean.rti.org/>

³² <http://cage.rti.org/>

³³ <http://www.cleanersolutions.org/>

³⁴ <http://www.turi.org/>

³⁵ Définition du PRG : « Indice décrivant les caractéristiques radiatives des mélanges homogènes de gaz à effet de serre, qui représente l'effet combiné des temps de séjour différents de ces gaz dans l'atmosphère et de leur pouvoir relatif d'absorption du rayonnement infrarouge sortant. Cet indice donne une valeur approximative de l'effet de réchauffement intégré dans le temps d'une masse unité d'un gaz à effet de serre donné dans l'atmosphère actuelle par rapport à celui du dioxyde de carbone » (62). Le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat liste les PRG de certains solvants (62).

³⁶ Le PDO d'une substance est la quantité d'ozone stratosphérique détruit par son émission sous forme gazeuse, durant la totalité de sa durée de vie atmosphérique, relativement à la quantité détruite par l'émission de la même masse de trichlorofluorométhane (CFC-11). Les valeurs de PDO sont listées dans le Manuel du Protocole de Montréal (113).

³⁷ La définition réglementaire étasunienne d'un COV est disponible sur le site Web <http://ecfr.gpoaccess.gov> en cherchant « 40CFR51.100 » (CFR = Code of Federal Regulations).

³⁸ Hazardous Materials Identification System, élaboré par le National Paint and Coatings Association : <http://www.paint.org/hmis/>

PRG = 0, un score de 5 pour les substances dont le PRG = 1 comme le CO₂ alors que toutes les autres substances obtiennent un score PRG = 0. CleanerSolutions assigne un score de 10 pour les substances dont le PDO = 0 et un score de 0 pour toutes les autres substances. CleanerSolutions assigne un score pour la teneur en COV des produits testés d'après le tableau 1.

Tableau 1
Assignation du score de CleanerSolutions pour la teneur en COV

Concentration en COV (g/L)	Score
0 -24	10
25 - 49	9
50 - 74	8
75 - 99	6
100 - 149	5
150 - 199	4
200 - 299	3
300	2
> 300	0

Les scores NFPA/HMIS pour la santé (« health » : H), l'inflammabilité (« flammability » : F) et la réactivité (« reactivity » : R) sont déterminés en additionnant les cotes individuelles d'après le tableau 2.

Tableau 2
Assignation du score de CleanerSolutions à partir des cotes NFPA et HMIS

Exemples	Cote totale	Score
H-0 F-0 R-0	0	10
H-0 F-0 R-1, H-0 F-1 R-0	1	9
H-1 F-1 R-0, H-2 F-0 R-0	2	8
H-1 F-1 R-1, H-2 F-1 R-0	3	7
H-3 F-0 R-0	3	2
H-2 F-2 R-0, H-1 F-2 R-1	4	6
H-1 F-3 R-0	4	1
H-2 F-2 R-1	5	5
H-1 F-3 R-1, H-2 F-3 R-0	5	0
H-2 F-2 R-2	6	4
H-3 F-3 R-0	6	0
H-3 F-3 R-1, H-3 F-3 R-2	7, 8, 9	0

Marshall explique la raison pour laquelle p.ex. une cote totale de 3 donne un score de 7 ou de 2 : la présence de toute cote individuelle égale à 3, c'est-à-dire un degré de sévérité élevé pour la santé, l'inflammabilité ou la réactivité, entraîne automatiquement le retranchement de 5 points sur le score normalement attribué (95).

Le score pour le pH est déterminé d'après le tableau 3.

Tableau 3
Assignation du score de CleanerSolutions pour le pH

Score	0	4	6	7	8	9	10	9	8	7	6	4	2	0
pH	0	1,1	2,5	3,0	4,1	6,0	6,5	7,6	9,0	10,0	11,5	12,0	12,5	13,0
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,0	2,4	2,9	4,0	5,9	6,4	7,5	8,9	9,9	11,4	11,9	12,4	12,9	14,0

CleanerSolutions a été recommandé récemment aux hygiénistes québécois par Soulard (132).

3.3.2 Cleantool

Cleantool³⁹ est une banque de données européenne de cas de substitution validés dans le domaine du nettoyage et dégraissage industriels de surfaces. On l'interroge d'une manière similaire à SAGE ou Coatings Guide. Cleantool pose plusieurs questions à l'utilisateur concernant la nature du matériau à nettoyer (p.ex. acier zingué, aluminium, plastique, verre), les dimensions, la géométrie et la masse de l'objet en question, la quantité d'objets à nettoyer annuellement, la nature de la salissure à enlever (p.ex. adhésif, calamine, copeaux métalliques, encre, huile de coupe, peinture) et de l'étape subséquente dans le procédé étudié (p.ex. anodisation, brasage, chromage, collage, galvanisation, nitruration, peinture, phosphatage). Cleantool produit alors une liste de cas représentant les meilleures pratiques industrielles pour la situation décrite. Chaque cas est présenté en détails, notamment l'équipement employé, le nettoyant/dégraissant utilisé incluant sa composition et la marque de commerce, la description du procédé, les coûts, la consommation d'énergie. Cleantool utilise le modèle à colonnes (§ 3.1) pour qualifier⁴⁰ globalement chaque dégraissant ou nettoyant commercial proposé quant aux toxicités aiguë et chronique, à l'inflammabilité et au risque d'explosion (25). Pour chaque cas présenté, il évalue également les risques associés à l'équipement mis en œuvre en se référant aux normes européennes⁴¹ (86).

³⁹ <http://www.cleantool.org/>

⁴⁰ « Très bien », « bien », « satisfaisant », « suffisant », « mauvais », « rien » (pas d'évaluation)

⁴¹ Normes du Comité européen de normalisation (<http://www.cen.eu/cenorm/>) : EN 12921 (Machines de nettoyage et de prétraitement de pièces industrielles utilisant des liquides ou vapeurs - Partie 1 : Prescriptions générales de sécurité, Partie 2 : Sécurité des machines utilisant des liquides de nettoyage aqueux, Partie 3 : Sécurité des machines utilisant des liquides de nettoyage inflammables, Partie 4 : Sécurité des machines utilisant des solvants halogénés.), EN 1248 (Prescriptions de sécurité pour équipement de grenailage), EN 1829 (Nettoyeurs haute pression – machines à jet d'eau à haute pression – Prescription de sécurité).

3.4 Systèmes d'étiquetage

Plusieurs pays ont mis sur pied des systèmes d'étiquetage de biens de consommation afin de guider l'acheteur vers des choix respectueux de l'environnement, p.ex. le programme canadien Choix environnemental⁴², Green Seal⁴³ aux États-Unis et Swan⁴⁴ dans les pays nordiques⁴⁵. Ces programmes ne sont pas spécifiquement fait pour le milieu de travail mais favorisent néanmoins l'utilisation de produits moins dangereux comme les nettoyeurs et dégraissants à base biologique⁴⁶ (54). Certains pays européens ont élaboré des programmes d'étiquetage destinés au milieu de travail. C'est le cas du Danemark avec le « MAL-code » et de l'Allemagne avec le GISCODE.

3.4.1 MAL-code

La législation danoise exige que les produits contenant des solvants⁴⁷, utilisés notamment dans le bâtiment, soient munis d'une étiquette et d'une fiche de données de sécurité sur lesquelles un code spécifique à la préparation apparaît visiblement (49). Le code, dénommé MAL-code, est composé de deux chiffres séparés par un tiret. Le degré de ventilation et la protection respiratoire pour les substances volatiles, exigés dans le milieu de travail, augmentent avec le premier chiffre. Le degré de protection des autres équipements de protection individuelle, exigés contre les aérosols ou pour prévenir le contact avec la peau et les yeux, augmente avec le deuxième chiffre (48). À moins que cela soit techniquement impossible ou que les coûts du remplacement soit prohibitifs, l'utilisateur a l'obligation de choisir un produit dont le MAL-code est composé de chiffres le plus petits possibles. Dans le cas où une préparation doit être modifiée avant son utilisation, p.ex. en ajoutant un diluant, un MAL-code doit être assigné pour la préparation seule et pour celle prête à l'emploi (49). Filskov et coll. affirment que le chiffre avant le tiret a préséance sur celui après le tiret dans un projet de substitution. On choisira donc une préparation dont le MAL-code est 3-5 en comparaison avec un autre produit dont le MAL-code est 5-3 (56). L'annexe IV présente la logique détaillée du calcul des MAL-codes.

Un logiciel en ligne⁴⁸ permet le calcul automatique du MAL-code d'un mélange moyennant la saisie de sa densité et de sa composition, sous la forme des numéros d'enregistrement du Chemical Abstracts Service⁴⁹ (CAS) et des

⁴² <http://www.environmentalchoice.com/>

⁴³ <http://www.greenaseal.org/>

⁴⁴ <http://www.svanen.nu/Eng/>

⁴⁵ Danemark, Finlande, Islande, Norvège, Suède.

⁴⁶ http://www.environmentalchoice.com/images/ECP%20PDFs/CCD_110.pdf

⁴⁷ P.ex. : Adhésifs, bouche-pores, décapants, dégraissants, diluants, encres, enduits d'imprégnation, laques, nettoyeurs, peintures, produits de calfeutrage, produits d'impression, vernis.

⁴⁸ <http://www.codenumberwizard.dhigroup.com/dkCodenum.htm>

⁴⁹ American Chemical Society, Columbus, OH; voir :

<http://www.cas.org/expertise/cascontent/registry/index.html>

pourcentages massiques (43). Filskov et coll. donne l'exemple de deux adhésifs parmi lesquels il faut choisir celui qui est le moins dangereux en comparant leur MAL-code. Le premier adhésif contient les trois solvants suivants : 55 % en volume de tétrahydrofurane, 17 % de butan-2-one et 7 % de diméthylformamide. Le deuxième adhésif est à base de N-méthyl-2-pyrrolidone comme solvant unique à raison de 70 % en volume. La densité des deux adhésifs est égale à 1 kg/L. Le calcul du MAL-code pour la première colle donne les chiffres 5-6 alors que le MAL-code de la deuxième colle est 2-1. Il est donc facile de choisir le deuxième adhésif sur la base que les deux chiffres sont plus petits que ceux du premier adhésif (56). L'utilisation de l'outil en ligne mentionné plus haut donne les mêmes MAL-code que ceux calculés par Filskov et coll.

Le premier règlement sur les MAL-codes a été promulgué au Danemark en 1982 et concernait exclusivement les peintures. Svane considérait déjà en 1985 que l'introduction du MAL-code avait contribué à diminuer l'utilisation des peintures à base de solvant dans ce pays scandinave au profit des peintures en phase aqueuse (135). Hansen ainsi que Jepsen considèrent que le système des MAL-codes est un outil puissant favorisant la substitution (71,79). Brouwer et coll. ont démontré expérimentalement que les systèmes de classification de peintures alkydes basés sur la quantité d'air frais nécessaire à l'hygiène du travail (p.ex. MAL danois, voir § AIV.1.1, page 61) prédisent assez bien les niveaux de risque associés à l'exposition aux solvants neurotoxiques lors de l'application de ces revêtements à l'intérieur (18).

Un système semblable au MAL-code, dénommé AWARE⁵⁰, a été mis en œuvre récemment aux Pays-Bas (85). Le Ministère néerlandais des Affaires sociales et de l'Emploi a mis en ligne un calculateur⁵¹ qui génère automatiquement les chiffres arabes et romains du code AWARE en fonction d'informations que l'utilisateur doit saisir à partir de la fiche de données de sécurité du produit étudié, c'est-à-dire la composition et la densité du mélange.

3.4.2 GISCODE

Dans les années 1980, le gouvernement allemand a promulgué une dizaine de règlements (TRGS)⁵² enjoignant les entrepreneurs à utiliser des produits moins dangereux dans plusieurs applications, p.ex. pour remplacer le 2-méthoxyéthanol et le 2-éthoxyéthanol et leur acétate (TRGS 602), les apprêts et adhésifs pour les revêtements de sol à haute teneur en solvant (TRGS 610) et le dichlorométhane utilisé dans les décapants (TRGS 612). Cette réglementation a favorisé l'apparition d'une entente en 1993 entre les fabricants et les caisses mutuelles d'assurance accident dans le secteur du bâtiment pour la mise en œuvre d'un système volontaire d'étiquetage appelé GISCODE (124). Les produits utilisés

⁵⁰ Acronyme pour « Adequate Warning and Air Requirement ».

⁵¹ <http://www.awaretool.eu>

⁵² Technische Regeln für Gefahrstoffe = règlements techniques concernant les substances dangereuses.

dans cette industrie sont classés dans des catégories en fonction de leur composition similaire. À titre d'exemple, l'annexe V présente les 21 GISCODE correspondant aux divers types d'adhésifs et apprêts utilisés dans la pose des revêtements de sol.

Les GISCODE sont utilisés par les entrepreneurs concurremment aux autres informations disponibles sur le site Web du GISBAU⁵³ concernant les modes d'emploi, les produits substitutifs, les niveaux d'exposition potentiels et les moyens de protection requis par rapport aux divers produits et préparations (124). Le GISBAU couvre 18 domaines de l'industrie de la construction et environ 3000 produits commerciaux (90). Tickner et Geiser considèrent le GISBAU comme un outil de comparaison des produits substitutifs au même titre que d'autres outils comme le modèle à colonnes (138).

3.5 Systèmes de codage hiérarchique des dangers

De nombreux gouvernements, de grandes entreprises et certains milieux universitaires ont étudié divers systèmes de hiérarchisation ou d'assignation de scores (nombres ordinaux, marquant le rang) concernant les dangers des produits toxiques. Ces systèmes sont utilisés notamment pour établir des priorités pour la réglementation, l'évaluation des impacts potentiels des émissions environnementales et l'évaluation des avenues de réduction de la pollution. Ces systèmes sont généralement conçus exclusivement d'un point de vue de l'environnement extérieur (42,142). Il en existe au moins deux qui prennent en compte également le milieu de travail (IRCHS et P2OASys) alors qu'un troisième (EHI) ne couvre que ce dernier milieu.

3.5.1 IRCHS

L'IRCHS⁵⁴ est un système de hiérarchisation des dangers des produits chimiques pour l'environnement et le milieu de travail qui a été élaboré par le Clean Manufacturing Technology Institute (CMTI), un organisme rattaché à l'université Purdue (West Lafayette, IN) (28). Pour une série de substances données, il permet de calculer des scores relatifs d'impact global (I_{global}) entre 0 et 100 (impact maximal) à partir de la moyenne de scores d'impact environnemental et d'impact sur la santé et la sécurité du travail. Le score environnemental prend en compte les effets écotoxiques potentiels de la substance dans l'eau, l'air et la terre alors que le score occupationnel prend en compte ses effets sanitaires et sécuritaires ainsi que l'impact des voies d'exposition. L'annexe VI présente le détail du calcul de ces scores.

⁵³ Gefahrstoff-Informationssystem der Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft = Système d'information sur les substances dangereuses du regroupement des caisses mutuelles d'assurance accident, voir : <http://www.gisbau.de/>

⁵⁴ Indiana Relative Chemical Hazard Score

La compilation la plus récente d'IRCHS comprend 1293 substances⁵⁵ pour lesquelles un score global a été calculé.

Toffel et Marshall mentionnent trois organismes ayant utilisé IRCHS comme outil de pondération dans l'évaluation d'inventaires de rejets de polluants dans l'environnement (140). Durkee affirme que certaines entreprises utilisent IRCHS simplement pour bannir de leur milieu de travail les substances dont le score dépasse un niveau préalablement établi (45). Whaley et Barrett rapportent plusieurs cas de substitution de diverses substances toxiques comprenant quelques cas de remplacement de solvants. Dans la grande majorité des cas, l'indice IRCHS avait diminué après la substitution, démontrant ainsi les gains réalisés pour l'environnement et le milieu de travail (159).

3.5.2 P2OASys

Le Toxics Use Reduction Institute (TURI), affilié à l'Université du Massachusetts (Lowell, MA), a développé P2OASys⁵⁶ comme outil pour aider les entreprises à identifier les dangers potentiels associés à une substance ou un procédé déjà utilisé ou proposé afin de choisir la solution de rechange la plus écologique et la meilleure possible du point de vue de la santé et de la sécurité du travail (137).

P2OASys est un fichier⁵⁷ de tableur Microsoft® Excel qui permet à l'utilisateur de saisir des données quantitatives, semi-quantitatives et qualitatives concernant les propriétés physicochimiques et les dangers sanitaires, sécuritaires et écologiques des substances et procédés à comparer. Les données à saisir doivent être obtenues par l'utilisateur à partir notamment des fiches de données de sécurité des substances utilisées, de banques de données⁵⁸, de la littérature⁵⁹, de sources gouvernementales⁶⁰, de la connaissance de son procédé et du contexte particulier de l'entreprise. Les données concernant l'exposition sont de nature semi-quantitative. L'utilisateur doit en outre saisir un score de validité (entre 0 et 100) pour chacun des critères de danger, le score par défaut étant fixé à 100. P2OASys considère les substances pures et les mélanges si leur composition est connue. Les catégories de danger peuvent être pondérées (facteurs de pondération de 1 à 10) par l'utilisateur, permettant ainsi

⁵⁵ <http://www.ecn.purdue.edu/CMTI/IRCHS/hazscore-a.xls> (2006-08-02)

⁵⁶ Pollution Prevention Option Analysis System

⁵⁷ <http://www.turi.org/content/download/1046/5074/file/>

⁵⁸ p.ex. TOXNET : <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

⁵⁹ p.ex. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards (102) et Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials (87).

⁶⁰ Les sociétés qui ont l'intention d'introduire une nouvelle substance sur le marché étasunien doivent fournir au USEPA un rapport contenant des informations sur ses propriétés physicochimiques, toxicologiques et écotoxicologiques et sur l'exposition potentielle des travailleurs et du public à cette substance (« Premanufacture Notifications »). Voir : <http://www.epa.gov/opptintr/newchemicals/pubs/chem-pmn/>. Un programme semblable existe au Canada : <http://www.ec.gc.ca/substances/nsb/pdf/cpguidem689.pdf> (65).

de mettre l'accent sur une catégorie de danger jugée plus importante dans un contexte particulier.

Les macro-instructions contenues dans P2OASys permettent le calcul de scores comparatifs pour chaque critère de danger de chacune des options considérées. Les critères de danger sont divisés en 11 catégories, pour un total de 61 critères. L'annexe VII présente l'ensemble des catégories et critères de danger inclus dans P2OASys. Ce dernier calcule également un score pour chacune des catégories de danger (moyenne des deux scores les plus élevés), multiplié par le facteur de pondération le cas échéant, pour donner un score relatif de danger global (somme des scores de catégories) afin de comparer les différentes options avec la substance ou le procédé initial. Le danger potentiel pour le travailleur et l'environnement croît avec la valeur du score global. Certains critères de danger ne sont considérés que du point de vue qualitatif dans P2OASys, c'est-à-dire qu'aucun score ne leur est attribué. C'est le cas pour les gaz à effet de serre, la formation de pluie acide et les NESHAP⁶¹.

Le score ultime calculé par P2OASys est le score global pondéré (SGP, de 0 à 10), défini par l'équation⁶² suivante :

$$SGP = \frac{\sum_{i=1}^n Score_i \cdot Validité_i \cdot Pondération_i}{\sum_{i=1}^n Validité_i \cdot Pondération_i} \quad (4)$$

où :

Score_i : score pour la catégorie de danger i
 Validité_i : score de validité de la catégorie de danger i
 Pondération_i : facteur de pondération de la catégorie de danger i

P2OASys calcule enfin la validité globale pondérée (VGP, de 0 à 100), définie par l'équation⁶³ suivante :

$$VGP = \frac{\sum_{i=1}^n Validité_i \cdot Pondération_i}{\sum_{i=1}^n Pondération_i} \quad (5)$$

⁶¹ National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants.

⁶² Cette équation est présentée dans le tableau d'aide (« Help Sheet ») du fichier Excel Oasysb2.xls (144).

⁶³ Idem

Tickner souligne l'importance du jugement professionnel dans l'interprétation du score global afin de faire un choix éclairé entre les options, la qualité du score étant fortement tributaire de la qualité de l'information saisie dans P2OASys (137).

Armenti et Moure-Eraso ont démontré l'utilité de P2OASys dans une étude chez un fabricant de circuits imprimés où l'on a remplacé le 1,1,1-trichloroéthane par un nettoyant à base de terpène pour enlever des résidus de colle sur les plaquettes de circuits imprimés ainsi que le remplacement d'un développateur contenant un éther de glycol par un procédé en phase aqueuse contenant du carbonate de potassium : le score de P2OASys est passé de 63 à 48 dans le premier cas et de 52 à 38 dans le deuxième cas (10).

3.5.3 EHI

Gagné et coll. du Service du répertoire toxicologique (RepTox) de la CSST ont proposé un indice de danger d'exposition (en anglais : « Exposure Hazard Index »⁶⁴ ou EHI) pour les solvants (58)⁶⁵. Le danger potentiel pour le travailleur croît avec la valeur de l'indice EHI. Gagné et coll. ont calculé des indices EHI variant de 35,4 à 55,9 pour 11 alcools et de 32,6 à 56,9 pour 14 acétates. Ils soutiennent que cet outil pourrait notamment être utilisé pour la sélection d'un solvant dans un projet de substitution. L'annexe VIII présente les notions permettant son calcul.

3.6 Logiciels intégrés

Face à la complexité de la problématique de la substitution des solvants des points de vue sanitaire, sécuritaire, environnementaux et technique, certains organismes ont proposé des logiciels intégrés et autonomes : SUBTEC, PARIS II. Le premier met l'accent sur la santé au travail alors que le deuxième privilégie la protection de l'environnement.

3.6.1 Indice SUBFAC et logiciel SUBTEC

Olsen et coll. ont proposé l'indice SUBFAC (« SUBstitution FACtor »), une sorte de VHR amélioré. Au contraire du VHR, SUBFAC prend en compte le caractère non idéal des solvants dans les mélanges. En outre, il utilise le taux

⁶⁴ Le titre exact apparaissant au programme de 1998 de l'American Industrial Hygiene Conference & Exposition ainsi que sur le fichier compressé en format JPEG de l'affiche qui nous a été transmis par les auteurs est le suivant : « Solvents: An Exposure Hazard Indice ». Nous avons remplacé le mot « Indice » par « Index ».

⁶⁵ La seule publication utilisée pour résumer la nature de cet indice est constituée par une présentation par affiche lors d'un congrès d'hygiénistes étasuniens. Le fichier de l'affiche en question est disponible auprès du premier auteur : Service du répertoire toxicologique, 1199, rue de Bleury, 4^e étage, C.P. 6056, succursale Centre-ville, Montréal (Québec) H3C 4E1; ☎ 514-906-3080, ✉ reptox@csst.qc.ca.

d'évaporation qui refléterait mieux les conditions dynamiques de l'évaporation que la concentration de vapeur saturante (106). SUBFAC se définit comme le rapport entre le taux d'évaporation de la substance ($\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) et sa VLE ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) :

$$SUBFAC_{iA} = \frac{R_{iA}}{VLE_i} \quad (6)$$

où :

SUBFAC_{iA} : indice SUBFAC de la substance i dans le mélange A
 R_{iA} : taux d'évaporation de la substance i dans le mélange A
 VLE_i : VLE de la substance i

L'indice SUBFAC pour le mélange A est égal à la somme des indices SUBFAC pour chacun des constituants :

$$SUBFAC_A = \sum_{i=1}^n SUBFAC_{iA}$$

Le taux d'évaporation utilisé par Olsen et coll. est fonction de la concentration de vapeur saturante des constituants, de leur coefficient de transfert de masse et de leur coefficient d'activité UNIFAC⁶⁶. Ce dernier, utilisé couramment dans le domaine du génie chimique, est un paramètre permettant de prendre en compte les interactions entre les molécules des différents solvants sur la base de la structure moléculaire des constituants du mélange, considéré comme un mélange de groupes fonctionnels⁶⁷ (68). Il peut être calculé à l'aide du logiciel de Choy et Reible⁶⁸ (24) ou du tableur⁶⁹ de Randhol et Engélien (117). En ajoutant la fraction molaire de chacun des constituants, on obtient l'indice SUBFAC suivant pour le mélange A de n solvants (106,107) :

$$SUBFAC_A = \sum_{i=1}^n \frac{k_{ii} \gamma_{iA} x_{iA} C_{ii}}{VLE_i} \quad (7)$$

où :

k_{ii} : coefficient de transfert de masse ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) de la substance i dans le solvant i

⁶⁶ UNIFAC = UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients. UNIQUAC = Universal Quasi Chemical.

⁶⁷ Une fonction chimique est un ensemble d'atomes constitué de telle sorte qu'il possède des propriétés physicochimiques caractéristiques, p.ex. le groupement hydroxyle –OH et le groupement méthyle –CH₃

⁶⁸ <http://www.hsrc-ssw.org/ssw-downloads.html>

⁶⁹ <http://www.pvv.org/~randhol/xlunifac/>

$$k_{ij} : 46M_i D_{i,Air}^{0,58} v^{0,68}$$

M_i : masse molaire (g·mole⁻¹) du solvant i

$D_{i,Air}$: coefficient de diffusion⁷⁰ de la substance i dans l'air (cm²·s⁻¹)

v : vitesse de l'air (m·s⁻¹)

γ_{iA} : coefficient d'activité UNIFAC de la substance i dans le mélange A

x_{iA} : fraction molaire de la substance i dans le mélange A

C_{ii} : concentration dans l'air (mg·m⁻³) de la substance i en équilibre avec le liquide i pur = concentration de vapeur saturante =

$$\left(\frac{p_i}{P_{atm}} \cdot 10^6 \right) \left(\frac{M_i}{24,45} \right) \text{ où } P_{atm} \text{ est la pression atmosphérique (760 torr) et } p_i$$

est la pression de vapeur de la substance i

VLE_i = valeur limite d'exposition professionnelle de la substance i en mg·m⁻³

À l'instar du VHR, plus l'indice SUBFAC est grand, plus le risque de surexposition des travailleurs est élevé. On choisira donc des solvants de remplacement dont l'indice SUBFAC est le plus faible possible pour prévenir la surexposition par la voie respiratoire. Olsen et coll. recommandent de ne réaliser une substitution de solvant que si l'indice SUBFAC est au moins cinq fois plus faible que celui du solvant à remplacer (106).

Le logiciel SUBTEC calcule l'indice SUBFAC ainsi que diverses propriétés pour les substances pures et pour les mélanges dont le point d'éclair (107). Le calcul de ce dernier pour les mélanges est fonction des chaleurs de combustion et des pressions de vapeur des solvants en question (6).

Le logiciel SUBTEC comporte en outre un module de conception assistée par ordinateur permettant d'identifier un solvant ou un mélange de solvants substitutif

⁷⁰ Dans SUBTEC, le coefficient de diffusion est calculé à partir de l'équation suivante (6) :

$$D_i = \frac{BT^{3/2}M_r^{1/2}}{P\sigma_{i,air}^2\Omega_{i,air}} \text{ où } B \text{ est une constante de proportionnalité qui est fonction de la masse}$$

molaire de la substance i et de celle de l'air, T est la température en degrés Kelvin, M_r est fonction de la masse molaire de l'air et de la substance i, P est la pression en atm, $\sigma_{i,air}$ est le diamètre en Å d'une molécule type qui est fonction de la masse molaire et de la densité de la substance i ainsi que du diamètre d'une « molécule » d'air, $\Omega_{i,air}$ est l'intégrale de collision, un paramètre qui est fonction de la température absolue et de l'énergie maximale d'attraction. Le lecteur est référé à la publication de Wilke et Lee (163) pour obtenir plus de détails sur la méthode de calcul du coefficient de diffusion ainsi que celle de Tucker et Nelken (143).

qui possède un pouvoir de dissolution proche de celui du solvant que l'on désire remplacer. Le module fonctionne sur la base des paramètres de solubilité de Hansen qui caractérisent les solvants en fonction des trois dimensions de leur énergie de cohésion : forces de dispersion, forces d'attraction, liaisons hydrogène. On peut ainsi placer un solvant dans une « sphère de solubilité » et le comparer à un autre solvant sur la base de son éloignement dans cet espace tridimensionnel. Le lecteur est référé à la publication de Hansen pour obtenir plus de détails concernant ses paramètres de solubilité (70).

Le logiciel SUBTEC comporte une base de données couvrant 843 liquides et gaz divisés en 21 familles ainsi que 198 polymères⁷¹ classés en 16 familles (voir l'annexe IX). Il fonctionne avec le système d'exploitation MS-DOS⁷². Les auteurs de ce rapport possèdent une copie du logiciel. Actuellement il est toutefois indisponible sur le marché⁷³.

Olsen et coll. présentent quatre cas de substitution de solvants réalisés dans des laboratoires de chimie. Trois cas se rapportent au remplacement du chloroforme : par l'acétone dans l'analyse de colorants, par un mélange heptane et tétrahydrofurane dans l'analyse de gras animal et végétal, par un mélange toluène et propan-2-ol en chromatographie sur couche mince (106). Le quatrième cas concerne le remplacement du diméthylformamide par un mélange eau-N-méthyl-2-pyrrolidone dans une opération d'extraction (107). Dans chaque cas, l'indice SUBFAC a été abaissé substantiellement. Le risque d'incendie a cependant été augmenté dans les trois premiers cas.

3.6.2 PARIS II

Dans l'optique d'une utilisation dans l'industrie de l'imprimerie (nettoyage des blanchets en offset et régénération des écrans ou dégravage en sérigraphie), Timberlake et Govind ont développé une première version du logiciel PARIS (Program for Assisting the Replacement of Industrial Solvents⁷⁴), fonctionnant alors sur micro-ordinateur Macintosh (139). Cabezas et coll. ont ensuite développé PARIS II, une deuxième version du logiciel fonctionnant sous Windows[®] et destiné à un public plus large d'utilisateurs de solvants (20). PARIS II permet d'identifier un solvant ou un mélange de solvants substitutif à partir de la composition du solvant de départ, de la température et de la pression lors de son utilisation. Le logiciel utilise la base de données DIPPR⁷⁵ pour identifier les solvants substitutifs dont les propriétés suivantes sont les plus proches du solvant à remplacer : masse moléculaire, densité, point d'ébullition, pression de

⁷¹ Les polymères, utilisés p.ex. dans les peintures, sont inclus dans SUBTEC spécialement pour le module de conception assistée par ordinateur.

⁷² Microsoft Disk Operating System.

⁷³ Eva Wallström, EnPro ApS, Copenhague, communication personnelle 2004-08-06.

⁷⁴ Logiciel pour aider au remplacement des solvants industriels

⁷⁵ Design Institute for Physical Property Data, élaborée sous l'égide de l'American Institute of Chemical Engineers; voir : <http://www.aiche.org/TechnicalSocieties/DIPPR/index.aspx>

vapeur, tension superficielle, viscosité, conductibilité thermique, point d'éclair. Les sept premières propriétés sont considérées primordiales du point de vue technique. La dernière est essentielle du point de vue sécuritaire. Le logiciel utilise également le coefficient d'activité à dilution infinie⁷⁶ pour identifier un solvant ou un mélange de remplacement dont les interactions moléculaires avec divers solutés⁷⁷ seraient le plus proche de celles qui existaient avec le solvant à remplacer. On s'assure ainsi que le solvant ou le mélange substitutif est aussi performant quant à son pouvoir de dissolution (166).

Afin de s'assurer que le solvant ou le mélange substitutif diminue les risques pour l'environnement et la santé humaine, PARIS II utilise un indice environnemental et un indice « air ». Plus ces indices sont élevés, plus les impacts environnementaux et sanitaires sont importants. L'Annexe X présente les équations pour le calcul de ces indices.

Cabezas et coll. présentent un exemple théorique de substitution de solvant en utilisant PARIS II. Pour remplacer la butan-2-one, PARIS II propose le mélange suivant : 90 % molaire d'acétate d'éthyle et 10 % d'éthanol. Ce mélange fait baisser l'indice air de 50 à 20 impacts/mole et l'indice environnemental de 5 à 2 impacts/mole tout en possédant des paramètres physicochimiques et de sécurité et des coefficients d'activité à dilution infinie très proches du solvant de départ, assurant ainsi une performance technique optimale (20).

Li et coll. présentent un autre exemple de mélange binaire proposé par PARIS II pour remplacer la butan-2-one : 75 % molaire de pentan-2-one et 25 % d'acétone. L'indice air est réduit de 0,752 à 0,177 impact/kg et l'indice environnemental passe de 6,19 à 1,25 impacts/kg (88). Le nonane est remplacé par le 2,7-diméthyl-octane ou par le butylcyclopentane avec des réductions respectives de l'indice air de 0,158 à 0,0186 et de 0,158 à 0,0145 impact/kg et de 27,6 à 4,62 et de 27,6 à 2,91 impacts/kg pour l'indice environnemental. Le butan-1-ol est remplacé par le mélange ternaire suivant : 75 % molaire de 2-méthylpropan-1-ol, 15 % de pentan-1-ol et 10 % de 3-méthylbutan-2-ol. Les réductions vont de 0,0422 à 0,0169 impacts/kg pour l'indice air et de 4,59 à 1,40 impacts/kg pour l'indice environnemental. PARIS II propose le mélange ternaire suivant pour remplacer le benzène : 70 % molaire de fluorobenzène, 20 % de cyclohexane et 10 % de 1,4-dioxane. L'indice air passe de 0,489 à 0,0801 et l'indice environnemental de 3,92 à 0,777 impacts/kg. Li et coll. ont aussi utilisé PARIS II pour remplacer des mélanges de solvants : le mélange de 50 % molaire de butan-2-one et 50 % de toluène est remplacé par le mélange ternaire suivant : 65 % molaire de pentan-3-one, 20 % d'acétate d'éthyle et 15 % d'isobutyrate de méthyle. Cette substitution résulte en un abaissement de l'indice air de 0,542 à

⁷⁶ Zhao et coll. indiquent qu'il est important de calculer le coefficient d'activité à dilution infinie, c'est-à-dire à concentration quasi nulle de soluté, afin d'égaliser uniquement les coefficients d'activité des solutés dans le solvant à l'exclusion des interactions soluté-soluté (166).

⁷⁷ Les solutés types utilisés sont les suivants : éthanol, éther diéthylique, acétone, eau, benzène, *cis*-2-heptène, 1-chloropropane, n-heptadécane, n-propylamine, sulfure de diméthyle.

0,129 et de 6,54 à 1,73 impacts/kg pour l'indice environnemental. Le mélange aqueux comprenant 50 % molaire d'eau et 50 % de butan-1-ol est remplacé par le mélange suivant : 55 % molaire d'eau, 35 % de pentan-1-ol et de 15 % de butan-2-ol. Les réductions des indices air et environnemental sont respectivement de 0,0443 à 0,00736 et de 3,70 à 0,808 impacts/kg. Dans les six exemples rapportés, les paramètres physicochimiques et de sécurité ainsi que les coefficients d'activité à dilution infinie respectent généralement les limites de tolérance fixées préalablement à des niveaux variant de 5 à 30 % par rapport au solvant d'origine (88).

PARIS II fonctionne sous Windows (9x, NT, 2000 ou XP). Il n'est cependant pas disponible commercialement actuellement⁷⁸ faute d'une entente entre le USEPA et une société privée pour sa mise en marché.

3.7 Outils spécialisés pour les industries pharmaceutique et chimique

Plusieurs modèles de gestion responsable des produits chimiques sont publiés dans la littérature spécialisée en génie chimique (5). Le volume énorme de solvants utilisés dans l'industrie pharmaceutique a incité certains intervenants dans ce secteur à développer des modèles servant aux entreprises à choisir les solvants les moins dommageables pour la santé et l'environnement. Deux de ces modèles sont présentés dans cette section.

3.7.1 EHS Assessment Method / Ecosolvent

Capello et coll. ont proposé récemment l'utilisation combinée de deux outils pour le choix du solvant le plus « vert » à utiliser en synthèse chimique, p.ex. chez les fabricants de produits pharmaceutiques (21). Les auteurs ont testé leur méthodologie par l'étude comparative de 26 solvants organiques⁷⁹ en plus de l'eau en diverses combinaisons. Le premier outil, dénommé « EHS Assessment Method », a été proposé originalement par Koller et coll. (84). Il prend en compte les onze propriétés dangereuses suivantes : émission atmosphérique, feu/explosion, toxicité aiguë, réaction/décomposition, irritation, toxicité chronique, effets dans l'air, effets dans l'eau, accumulation, dégradabilité, déchets solides. Un fichier de tableur⁸⁰ comprenant des macro-instructions permet le calcul d'indices de danger et propose des graphiques indiquant les situations

⁷⁸ Paul Harten, USEPA, communication personnelle, 2007-11-28. Voir aussi :

<http://www.epa.gov/ord/NRMRL/std/mtb/paris.htm>

⁷⁹ Acétate de butyle, acétate d'éthyle, acétate de méthyle, acétone, acétonitrile, acide acétique, acide formique, butan-1-ol, butan-2-ol, cyclohexane, cyclohexanone, diméthylformamide, 1,4-dioxane, éthanol, éthylbenzène, formaldéhyde, heptane, hexane, méthanol, oxyde de diéthyle, pentane, propan-1-ol, propan-2-ol, tétrahydrofurane, toluène, xylène.

⁸⁰ Le fichier couvre un centaine de substances dont la moitié sont des solvants : <http://www.sust-chem.ethz.ch/tools/EHS%20Assessment%20Tool/index.html>

Remarque importante : il faut ouvrir ce fichier avec la version anglaise de Microsoft Excel sinon les macro-instructions ne fonctionnent pas.

potentiellement dangereuses (133). Le deuxième outil est une analyse du cycle de vie⁸¹ basée sur la version de 1997 de la norme européenne EN ISO 14040⁸². Les auteurs ont utilisé leur logiciel Ecosolvent⁸³ pour l'étude des impacts environnementaux de diverses technologies de traitement des solvants usés et la méthode dite de demande cumulative d'énergie pour l'étude de l'impact de la fabrication des divers solvants (21). Les résultats indiquent que le méthanol et l'éthanol ou l'heptane et l'hexane sont préférables du point de vue environnemental comparativement aux solvants suivants : acétonitrile, acide acétique, acide formique, 1,4-dioxane, formaldéhyde, tétrahydrofurane. Les mélanges éthanol-eau ou méthanol-eau sont également préférables aux alcools purs ou aux mélanges propan-1-ol et eau.

3.7.2 Rowan Solvent Selection Table

Pour comparer les solvants utilisés dans l'industrie pharmaceutique, des ingénieurs chimistes de Rowan University (Glassboro, NJ) proposent divers indices prenant en compte les douze paramètres suivants (130): toxicité par inhalation [TLV⁸⁴ en ppm], toxicité par ingestion⁸⁵ [mg/kg, rat], biodégradation⁸⁶ [log Biodeg], toxicité aquatique⁸⁷ [mg/L, poisson], cancérogénicité [0 (= prouvé non cancérogène) à 5 (= prouvé cancérogène)], demi-vie⁸⁸ [jours], PDO [sans unité], PRG [sans unité], PFO [sans unité], PA [sans unité], coefficient d'absorption par le sol [log K_{oc}]⁸⁹, FBC [sans unité, log FBC]. À cet effet, Slater et Savelski ont créé un fichier⁹⁰ de tableur Microsoft® Excel où sont compilés les paramètres pertinents pour 66 solvants. L'annexe XI présente les équations permettant le calcul des indices proposés par les auteurs. L'indice ultime qu'ils

⁸¹ « Analyse visant à déterminer et à quantifier les impacts sur l'environnement associés au cycle de vie complet d'un produit, procédé ou projet particulier. Elle tient compte le plus souvent de l'ensemble des opérations successives inhérentes à la vie d'un produit, à la mise en œuvre du procédé ou à la réalisation du projet, depuis l'extraction des matières premières jusqu'à l'élimination appropriée de tous les déchets, en passant par la production, l'utilisation et le recyclage » (19).

⁸² Voir : <http://www.cen.eu>

⁸³ <http://www.sust-chem.ethz.ch/tools/ecosolvent/>

⁸⁴ On suppose qu'il s'agit de la TWA.

⁸⁵ On suppose qu'il s'agit de la DL₅₀.

⁸⁶ Les auteurs n'indiquent pas s'il s'agit de biodégradabilité facile, inhérente ou lors d'essais de simulation. On suppose que les valeurs sont en pourcentage de dégradation, p.ex. après 28 jours pour la biodégradabilité facile.

⁸⁷ On suppose qu'il s'agit de la CL₅₀.

⁸⁸ On suppose qu'il s'agit de la demi-vie atmosphérique.

⁸⁹ $K_{oc} = \text{coefficient de partage (carbone organique / eau)} = \frac{\mu\text{g adsorbé}}{\frac{\text{g carbone organique}}{\mu\text{g}} \text{ mL solution}}$ en mL/g (92).

⁹⁰ <http://www.rowan.edu/greenengineering> (Username : guest, Password : guest, cliquer sur l'hyperlien « Software » puis « Solvent Selection Table » et enfin sur « Rowan Solvent Selection Table »).

proposent prend en compte la verdeur (« greenness ») totale du procédé à l'étude.

Plus la valeur de l'indice est faible, plus la verdeur du procédé est grande ou en d'autres mots, son acceptabilité des points de vue sanitaire et environnemental est élevée.

Le tableur créé par Slater et Savelski permet de comparer deux procédés entre eux. L'utilisateur peut également ajouter des solvants et des paramètres (130).

Une autre méthodologie a été identifiée concernant le choix des solvants dans la fabrication des produits pharmaceutiques (38,80). Elle est semblable aux deux autres méthodologies présentées dans cette section. Les auteurs n'ont cependant pas rendu public l'outil informatique pour sa mise en œuvre.

3.8 Outils auxiliaires

Certains outils décrits plus haut exigent la saisie de paramètres indisponibles sur les fiches de données de sécurité ou introuvables dans les banques de données habituelles. Il peut s'agir notamment de données physicochimiques et de VLE. Quelques sources documentaires et logiciels palliant ce manque d'information sont proposés ci-dessous.

3.8.1 Paramètres physicochimiques et environnementaux

Lyman et coll. ont décrit des méthodes pour l'estimation de nombreux paramètres physicochimiques (p.ex. coefficient de partage octanol-eau, solubilité dans l'eau, facteur de bioconcentration, point d'ébullition, tension de vapeur, point d'éclair) (93). Des gratuits existent pour estimer certains paramètres. C'est le cas d'EPI Suite⁹¹, fonctionnant sous Windows[®], qui permet notamment d'estimer le coefficient de partage octanol-eau, la constante de la Loi de Henry et le facteur de bioconcentration à partir de la structure moléculaire d'une substance (151). Le PBT Profiler⁹², interrogeable en ligne, permet d'estimer les demi-vies aquatique, atmosphérique, sédimentaire et terrestre ainsi que le facteur de bioconcentration (136). Ces deux outils ont été développés avec l'appui du USEPA. Cet organisme propose d'autres outils utiles pour réaliser des projets de substitution tels que ChemSTEER⁹³ qui permet d'estimer l'exposition respiratoire et cutanée pendant la fabrication et l'utilisation d'une substance donnée (152).

⁹¹ Estimation Program Interface (EPI) Suite :
<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm>

⁹² <http://www.pbtprofiler.net/>

⁹³ Chemical Screening Tool for Exposures & Environmental Releases :
<http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/chemsteer.htm>

3.8.2 Toxicologie

L'absence d'une VLE pour une substance à évaluer est problématique pour plusieurs outils décrits plus haut. C'est souvent le cas des « nouveaux » solvants pour lesquels peu de données toxicologiques sont publiées dans la littérature. Il existe des guides pour l'élaboration des VLE⁹⁴ (108), particulièrement pour les substances peu étudiées (51) mais l'expertise d'un toxicologue est essentielle. En l'absence de VLEs élaborées localement, p.ex. les valeurs limites réglementaires⁹⁵ du Québec (66), ou les recommandations de l'ACGIH (2), il est possible d'utiliser des VLE élaborées par des organismes reconnus ou sous d'autres juridictions. Pensons notamment aux WEEL (Workplace Environmental Exposure Level) de l'American Industrial Hygiene Association (AIHA) et aux VLE élaborées dans les pays nordiques et en Allemagne, dont plusieurs sont disponibles en ligne⁹⁶ et pour lesquels la documentation ayant servi à leur élaboration est publiée.

De nombreux outils existent pour évaluer la toxicité d'une substance. Leur recension dépasse le cadre du présent travail. Mentionnons néanmoins à titre d'exemples le logiciel DEREK⁹⁷ (120) pour l'estimation du potentiel cancérigène et de sensibilisation cutanée d'une substance et Hazassess⁹⁸ pour évaluer le risque d'induction de l'asthme (77). En outre, le Bureau européen des substances chimiques d'Ispra propose plusieurs outils dont le ToxTree⁹⁹ (78) pour estimer la toxicité des substances en se basant sur l'arbre de décision de Cramer et coll. (34) alors que le USEPA propose divers outils tels qu'OncoLogic¹⁰⁰ pour l'évaluation du potentiel cancérigène (153).

3.9 Synthèse des outils

Le tableau 4 présente sous forme synthétique les grandes caractéristiques des treize outils de comparaison des solvants présentés dans les sections précédentes.

⁹⁴ http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_601_fre.pdf

⁹⁵ http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/documents/lr/txtspc/S/S-2.1R19.01_FR_00000576.pdf

⁹⁶ http://www.hvbg.de/e/bia/gestis/limit_values/index.html ou <http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/explim.htm>

⁹⁷ Deductive Estimation of Risk from Existing Knowledge : http://www.lhasalimited.org/index.php?cat=2&sub_cat=64

⁹⁸ Asthma Hazard Assessment Program for low molecular mass organic chemicals : <http://homepages.ed.ac.uk/jjarvis/research/hazassess/>

⁹⁹ <http://ecb.jrc.it/QSAR/qsar-tools/>

¹⁰⁰ <http://www.epa.gov/oppt/newchems/tools/oncologic.htm>

Tableau 4
Synthèse des treize outils de comparaison des solvants

Outil	Dangers sanitaires pris en compte	Dangers environnementaux pris en compte	Paramètres d'exposition	Indice ou paramètre permettant le choix entre les substances	Pondération	Avantages et limites
Modèle à colonnes	Toxicités aiguë et chronique, inflammabilité, explosibilité	Toxicité aquatique; toxicité pour la flore, la faune, les organismes du sol, les abeilles et autres effets chroniques néfastes sur l'environnement; déplétion de la couche d'ozone	Pression de vapeur, pulvérulence, aérosols	Les risques sont classés de façon semi-quantitative (très élevés, élevés, modérés, faibles, négligeables), pas d'agrégation des dangers	Aucune pondération, l'utilisateur détermine quels dangers sont prioritaires	Simplicité, jugement professionnel important, tributaire de la présence des phrases de risque européennes et de la justesse des informations présentes sur la fiche de données de sécurité, réglementation allemande (eau)
Vapour Hazard Ratio (VHR)	Valeur limite d'exposition professionnelle (VLE)	Non pris en compte	Concentration de vapeur saturante (C_{sat})	Calcul du quotient $C_{sat} \div VLE$	Fraction molaire pour les mélanges	Simplicité, environnement non pris en compte, VLE nécessaire, exposition cutanée non prise en compte
CleanerSolutions	Cotes « Hazardous Materials Information System » et « National Fire Protection Association », pH	Potentiels de réchauffement global et de destruction de la couche d'ozone, composés organiques volatils	Aucun	Calcul d'un score global par l'addition des cotes assignées pour les divers dangers considérés	Aucune	Simplicité, limité aux dégraissants et nettoyeurs commerciaux mis à l'essai
Cleantool	Voir le modèle à colonnes	Voir le modèle à colonnes	Voir le modèle à colonnes	Il n'y a pas de score global ni d'agrégation des dangers; des scores qualitatifs sont assignés (très bien, bien, satisfaisant, etc.) pour coter les préparations commerciales suggérées en fonction du modèle à colonnes	L'utilisateur choisit la pondération à donner aux catégories suivantes, faisant partie de l'évaluation de chacun des cas disponibles dans la banque de données : santé et sécurité du travail, environnement, coûts, technologie	Simplicité, nécessite une excellente connaissance des paramètres du procédé où le solvant à remplacer est utilisé, limité aux dégraissants et nettoyeurs commerciaux mis à l'essai, réglementation allemande et normes européennes
MAL-code	VLE ou paramètre équivalent	Non pris en compte	Taux d'évaporation mesuré ou pression de vapeur	Détermination d'un code à deux chiffres basé sur un algorithme lié à la réglementation danoise	Pourcentage massique pour les mélanges	Produit fini (code à deux chiffres) facile à utiliser; règles opératoires complexes pour certaines substances mais utilitaire en ligne pour le calcul, réglementation danoise

Outil	Dangers sanitaires pris en compte	Dangers environnementaux pris en compte	Paramètres d'exposition	Indice ou paramètre permettant le choix entre les substances	Pondération	Avantages et limites
GISCODE	Toxicités aiguë et chronique (site Web Gisbau)	Non pris en compte	Aucun	La teneur en substances toxiques, notamment les solvants, détermine le classement d'une préparation commerciale donnée	Aucune	Simplicité, limité aux préparations commerciales utilisées dans l'industrie de la construction en Allemagne, site Web principalement en allemand, réglementation allemande
Indiana Relative Chemical Hazard Score (IRCHS)	Corrosivité, inflammabilité, réactivité, VLE ou équivalent, cancérogénicité	Toxicité et persistance aquatiques; présence de la substance à l'étude sur diverses listes réglementaires étasuniennes de substances toxiques (impacts dans l'air et sur le sol); déplétion de la couche d'ozone	Pression de vapeur, absorption cutanée	Détermination d'un score global basé sur un algorithme complexe agrégeant tous les dangers	Aucune	Simplicité du produit fini (score relatif global), l'élaboration des scores est chronophage, l'outil ne considère pas les mélanges, réglementation étasunienne
Pollution Prevention Option Analysis System (P2OASys)	Toxicités aiguë et chronique, inflammabilité, corrosivité, agresseurs physiques, contraintes ergonomiques	Toxicité et persistance aquatiques, effet de serre, déplétion de la couche d'ozone, formation de pluies acides	Évaluation semi-quantitative (faible, moyen, élevé); pression de vapeur	Les données quantitatives et semi-quantitatives reçoivent une cote 2, 4, 6, 8 ou 10 directement proportionnelle au danger; les données qualitatives (oui / non) ne sont pas cotées; les dangers et paramètres sont agrégés pour obtenir un score global	La pondération est réalisée par l'utilisateur pour chacune des 11 catégories (p.ex. effets aigus) de critères (p.ex. DL ₅₀) qui sont au nombre de 61, l'utilisateur choisit les catégories à comparer	Vision globaliste de la substitution, outil facile à utiliser sauf pour l'obtention des données à saisir qui est chronophage, réglementation étasunienne
Exposure Hazard Index	Irritation, corrosion et sensibilisations cutanée et respiratoire, dermatite, pneumonie chimique, cancérogénicité, tératogénicité	Non pris en compte	Pression de vapeur, coefficient de partage octanol-eau, évaluation semi-quantitative des absorptions cutanée et respiratoire	Agrégation de tous les dangers et paramètres en un score global	La pondération de tous les dangers et paramètres est réalisée par l'utilisateur	Outil spécifique aux solvants, source d'information unique (RepTox) facile d'accès, réglementation canadienne (SIMDUT), effets sur l'environnement non considérés, l'outil ne considère pas les mélanges, utilitaire de mise en œuvre non disponible
Substitution Technique (SUBTEC)	VLE	Valeur limite environnementale, taux d'émission maximal	Taux d'évaporation calculé	Calcul du quotient Taux d'évaporation ÷ VLE	Fraction molaire pour les mélanges	Prise en compte de la non-idéalité des mélanges de solvants, base de données sur les solvants incluse dans le logiciel, le logiciel propose des

Outil	Dangers sanitaires pris en compte	Dangers environnementaux pris en compte	Paramètres d'exposition	Indice ou paramètre permettant le choix entre les substances	Pondération	Avantages et limites
						mélanges de solvants substitutifs, exposition cutanée non prise en compte, système d'exploitation désuet, logiciel indisponible
Program for Assisting the Replacement of Industrial Solvents (PARIS II)	Toxicité aiguë, VLE	Toxicités aquatique et terrestre, déplétion de la couche d'ozone, formation d'ozone troposphérique, formation de pluies acides, réchauffement global	Pression de vapeur	Agrégation de tous les dangers et paramètres en un score global	La pondération de chacun des dangers (impacts) sanitaires et environnementaux est réalisée par l'utilisateur	Prise en compte de la non-idéalité des mélanges de solvants, base de données sur les solvants incluse dans le logiciel, le logiciel propose des mélanges de solvants substitutifs, disponibilité incertaine du logiciel, prix élevé
Environmental Health and Safety Assessment Tool	Toxicités aiguë et chronique, VLE, feu et explosion	Effets sanitaires par l'intermédiaire de l'atmosphère, valeur limite d'émission atmosphérique, toxicité aquatique, accumulation, déchets solides	Pression de vapeur, point d'ébullition	Calcul d'un score pour chacune des catégories de danger; pas d'agrégation des dangers	Masse de la substance dans le mélange	Outil conçu pour l'industrie chimique de synthèse, inclut l'analyse du cycle de vie, nombre limité de solvants dans la base de données, réglementations allemande, européenne et suisse
Rowan Solvent Selection Table	Toxicité aiguë, VLE, cancérogénicité	Toxicité aquatique, bioaccumulation, biodégradation, déplétion de la couche d'ozone, réchauffement global, formation de smog et de pluies acides	Aucun	Agrégation de tous les dangers et paramètres en un score global	La pondération de chacun des dangers et paramètres est réalisée par l'utilisateur	Outil conçu pour l'industrie chimique de synthèse, nombre limité de solvants dans la base de données mais possibilité d'ajout par l'utilisateur

4.0 Discussion

Treize outils pour la comparaison des solvants ont été présentés. Quelques outils auxiliaires ont également été recensés.

4.1 *Modèle à colonnes*

L'utilisation du modèle à colonnes est tributaire de la qualité des fiches de données de sécurité. L'information manquante ou erronée dans ces fiches est malheureusement souvent décriée (3,122,156). La réglementation allemande qui enjoint les entreprises à recourir au modèle à colonnes, décourage d'ailleurs l'emploi de substances ou de préparations dont les fiches sont incomplètes. En effet, à titre d'exemple, l'absence de résultat d'essai de sensibilisation cutanée entraîne l'assignation par le modèle d'un risque élevé de toxicité aiguë. Dans son système de classement des dangers toxiques des substances chimiques, Gautret de la Moricière suggère également un score élevé (mauvais) pour les substances dont les fiches de données de sécurité ne rapportent pas d'informations sur la toxicité (59).

Une des critiques qui peut être adressée au modèle à colonne est l'absence des concepts d'hépto-, néphro- et neurotoxicité. Les concepteurs de l'outil auraient avantage à placer la phrase de risque R48 (« Risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée ») dans la colonne de la toxicité chronique à l'intersection des rangées de risques élevés ou très élevés, regroupant ainsi les effets délétères sur le foie, le rein et le système nerveux (30).

Simple à utiliser, le modèle à colonnes demeure un outil proprement européen dans la mesure où les phrases de risques sont absentes notamment des fiches de données de sécurité canadiennes ou étasuniennes. En outre, l'avènement prochain et universel du Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH) fera disparaître toutes les phrases de risque (109).

4.2 *Rapport de danger de vapeur*

Le VHR est utilisé en hygiène industrielle depuis un demi-siècle mais son emploi en substitution remonte surtout aux années 1980. Le VHR ne peut cependant être utilisé seul. Il faut également considérer d'autres éléments, p.ex. le potentiel d'absorption cutané, le point d'éclair, la température d'utilisation, la ventilation, le recyclage du solvant usé. Néanmoins le VHR peut avantageusement faire partie de l'arsenal du préventeur dans des projets de substitution comme l'a démontré Quan (116).

Le VHR calculé pour les mélanges en pondérant par la fraction molaire, tel que suggéré par Goldschmidt (63), suppose que la loi de Raoult¹⁰¹ est respectée, c'est-à-dire que la pression de vapeur d'un solvant est directement proportionnelle à sa fraction molaire. Cependant la non-idéalité des mélanges de solvants pourrait potentiellement engendrer des erreurs dans le calcul de la concentration de vapeur saturante et conséquemment dans celui du VHR. Par ailleurs, l'obtention d'une VLE pour les mélanges de solvants à l'aide de la formule¹⁰² habituelle de l'ACGIH pose problème car elle suppose que la composition de la vapeur est analogue à celle du liquide (1). Des auteurs ont même suggéré de modifier cette formule de l'ACGIH en remplaçant directement la VLE par le VHR¹⁰³ afin de mieux représenter le risque sanitaire d'un mélange de solvants (12,82,83). Cette approche est inappropriée parce que le VHR et la VLE sont des paramètres de nature différente qui varient inversement l'un de l'autre, la VLE se trouvant au dénominateur dans le VHR.

Popendorf semble être le seul auteur à utiliser le coefficient d'activité pour prendre en compte le caractère non idéal des mélanges de solvants dans le calcul des VHR (115). En prenant l'exemple d'un mélange de 99 % d'éthanol et de 1 % de benzène en volume, il calcule un VHR = 8235 en utilisant le coefficient

¹⁰¹ François-Marie Raoult, chimiste et physicien français (1830-1901). Mathématiquement, la loi de Raoult s'exprime par les équations suivantes dans le cas d'un mélange binaire des solvants A et B : $P_A = x_A P_A^0$ et $P_B = x_B P_B^0$ où : P_A^0 = pression de vapeur du solvant A pur; P_B^0 = pression de vapeur du liquide B pur; x_A = fraction molaire du solvant A; x_B = fraction molaire du solvant B; P_A = pression de vapeur partielle du solvant A au-dessus du mélange; P_B = pression de vapeur partielle du solvant B au-dessus du mélange (13).

$$^{102} VLE_m = \frac{1}{\frac{f_a}{VLE_a} + \frac{f_b}{VLE_b} + \frac{f_c}{VLE_c} + \dots + \frac{f_n}{VLE_n}}$$

où :

VLE_m : Valeur limite d'exposition professionnelle pour le mélange
 f_n : Fraction massique du solvant n
 n : solvant a, solvant b, solvant c, ...
 VLE_n : Valeur limite d'exposition professionnelle pour le solvant n.

$$^{103} VLE_m = \frac{1}{\frac{f_a}{VHR_a} + \frac{f_b}{VHR_b} + \frac{f_c}{VHR_c} + \dots + \frac{f_n}{VHR_n}}$$

d'activité. Nous avons calculé¹⁰⁴ un VHR = 1227 si l'on exclut ce dernier, ce qui justifie son utilisation dans ce genre de cas extrême.

4.3 Outils d'information et d'aide à la décision

CleanerSolutions

L'avantage de la banque de données CleanerSolutions réside dans ses nombreux cas concrets de nettoyage : le dégraissant commercial N a été utilisé sur la surface métallique X pour enlever la salissure Y avec un degré d'efficacité Z. Le système d'assignation des scores de CleanerSolutions fait en sorte que les nettoyants aqueux sont nettement favorisés par rapport aux solvants organiques, ce qui est louable. Wolf affirme d'ailleurs que 95 % du dégraissage effectué avec des solvants chlorés peut être réalisé avec des nettoyants aqueux (164). Tous les nettoyants et dégraissants sur le marché n'ont évidemment pas été soumis à des tests¹⁰⁵. En outre, les fabricants de nettoyants et dégraissants testés sont presque exclusivement étasuniens¹⁰⁶.

Cleantool

Les cas répertoriés dans Cleantool sont des cas vécus en entreprise à l'encontre des cas rapportés dans CleanerSolutions. L'utilisateur dispose de nombreux détails techniques pour la mise en œuvre des solutions proposées en plus d'une cote semi-quantitative pour qualifier les divers nettoyants ou dégraissants listés.

CleanerSolutions et Cleantools sont limités à la problématique du nettoyage et du dégraissage de surfaces.

4.4 Systèmes d'étiquetage

Le MAL-code a été le premier système réglementaire du genre à être implanté sur le marché européen, entraînant une diminution de l'utilisation des solvants toxiques en milieu de travail au Danemark. Les Norvégiens ont suivi avec le

$$\begin{aligned}
 {}^{104} VHR_{\text{mélange}} &= \frac{P_{\text{É}} \cdot 10^6}{TLV_{\text{Éthanol}}} \cdot x_{\text{É}} + \frac{P_{\text{B}} \cdot 10^6}{TLV_{\text{Benzène}}} \cdot x_{\text{B}} = \\
 VHR_{\text{mélange}} &= \frac{59 \cdot 10^6}{760} \cdot 0,9954 + \frac{95 \cdot 10^6}{0,5} \cdot 0,0046 = 1227
 \end{aligned}$$

¹⁰⁵ À titre d'exemple, CleanerSolutions rapporte des résultats de tests pour 10 nettoyants fabriqués par la société Brulin (Indianapolis, IN) alors que cette dernière en possède > 100; voir : <http://www.brulin.com/>

¹⁰⁶ En novembre 2007, il y avait dans CleanerSolutions 200 fabricants étasuniens, 3 fabricants ontariens, 1 fabricant britannique et 1 fabricant allemand.

YL-tall et plus récemment les Néerlandais avec le système AWARE. La mise en ligne de sites Web où l'on peut générer automatiquement les MAL-codes et les codes AWARE facilite grandement le travail d'étiquetage. Il devient relativement facile d'utiliser ces systèmes pour réaliser un projet de substitution même à l'extérieur du contexte européen. Le système danois n'a cependant pas fait l'objet d'une publication scientifique, du moins en Anglais ou en Français, de sorte que la justification de certains points dans la réglementation concernant l'élaboration des codes reste nébuleuse. Pensons p.ex. à l'équation 15 où l'on transforme une variable continue (taux d'évaporation) en une variable discrète (coefficient k), entraînant une certaine perte d'information.

Filskov et coll. notent certaines difficultés d'utilisation du MAL-code pour la substitution. Les MAL- facteurs de l'appendice 1 du règlement danois définissant le calcul des MAL-codes doivent légalement être utilisés dans leur pays même s'ils ont été déterminés à l'aide des VLE danoises de 1981. Ces auteurs suggèrent donc d'utiliser les VLE courantes (56). Le site Web danois qui calcule automatiquement les MAL-codes les génère probablement en utilisant la version légale (43), c'est-à-dire à l'aide des anciennes VLE danoises. Cette hypothèse est appuyée par le fait que la version du règlement danois sur la détermination des MAL-codes, mise en ligne en 2005¹⁰⁷ par le Service danois de l'environnement du travail, est en tout point identique à la version papier qui était en vigueur en 1993 (48) alors que le texte de Filskov et coll. (56), dans lequel il est question de l'utilisation des anciennes VLE danoises, a été publié en 1996¹⁰⁸. Filskov et coll. soutiennent aussi que le MAL-code ne prend en compte la situation concrète de travail que dans une faible mesure. Ils citent à cet effet un rapport de l'université d'Århus où l'auteur a mesuré un niveau d'exposition différent aux solvants dans le cas d'un peintre travaillant 8 heures dans la même pièce comparativement à celui qui peint 10 plafonds en cascade, la peinture étant la même dans les deux cas ainsi que le MAL-code (56). Néanmoins, le MAL-code danois semble avoir assez de succès pour que d'autres pays européens adoptent des systèmes semblables, les raisons de sa duplication dépassant évidemment son utilisation en substitution.

Les GISCODE et plus généralement le système d'information GISBAU sont des outils plus puissants que la simple consultation des fiches de données de sécurité, l'information disséminée étant plus importante et pertinente. En outre, cette information, parce qu'elle est adaptée à une industrie particulière, cible les utilisateurs ultimes, c'est-à-dire les entrepreneurs et leurs travailleurs, alors que les fiches de données de sécurité contiennent trop souvent des ambiguïtés telles que « utiliser un respirateur à induction d'air approuvé NIOSH lorsque les niveaux d'exposition sont dépassés » (128). L'entrepreneur qui s'informe auprès du GISBAU sera d'emblée porté à choisir le produit le moins dangereux. En

¹⁰⁷ <http://www.at.dk/graphics/at/engelsk-pdf/bekendtgoerelser/301-kodenumre.pdf>

¹⁰⁸ Le texte a été publié pour la première fois en Danois en 1989, traduit en anglais en 1992 par le Health and Safety Executive (55) et publié aux États-Unis en 1996 avec des corrections mineures.

définitive, le poseur de revêtements souples¹⁰⁹ qui choisit, en accord avec le TRGS 610, un adhésif à faible teneur en solvant (GISCODE D2 dans l'annexe V) n'a même plus à s'inquiéter de la substitution (124).

4.5 Systèmes de codage hiérarchique des dangers

IRCHS

Durkee considère qu'IRCHS constitue probablement le meilleur algorithme pour comparer les dangers dans l'utilisation de divers solvants (45).

Le calcul des scores IRCHS est complexe et exigeant en termes de ressources mais le résultat final est facile à utiliser (161). Le calcul de l'indice environnemental exige l'utilisation du logiciel MicroQSAR¹¹⁰, l'obtention de divers paramètres écotoxicologiques, physicochimiques et toxicologiques ainsi que la consultation de plusieurs règlements étasuniens. Le score pour la santé et la sécurité du travail (SST) peut exiger l'estimation de paramètres comme la VLE et un LOAEL.

Le score d'impact pour la SST pose quelques problèmes. Certains choix sont non justifiés tels que celui d'attribuer un score élevé s'il existe une TLV de l'ACGIH ou un WEEL de l'AIHA pour la substance sous la forme d'un brouillard. Il en va de même pour le score élevé de pulvéulence pour les substances où il existe une TLV ou un WEEL sous la forme de poussière. En effet, il n'est pas certain que l'intention de l'ACGIH de placer le mot « poussière » dans le libellé de certaines substances soit reliée à leur pulvéulence. Le noir de carbone, une poudre notoirement pulvéulente, n'est pas qualifiée de « poussière » par l'ACGIH. Ces notions de « brouillard » et de « poussière » nous semblent donc inapplicables en raison de leur ambiguïté. La faille concernant les poussières n'a cependant pas d'incidence pour l'évaluation des solvants. La notation « SEN » de l'ACGIH pour les substances pouvant induire une sensibilisation des muqueuses, de la peau ou des voies respiratoires n'est pas prise en compte dans le score IRCHS. Elle n'existait pas lors de la rédaction du rapport de Whaley concernant le score IRCHS pour la SST (157). Cependant le seul solvant qui possède actuellement cette notation de l'ACGIH est l'essence de térébenthine sauf si l'on considère une substance telle que le formaldéhyde comme un solvant, ce que font certains auteurs en chimie industrielle (9). Il semble y avoir des contradictions entre divers textes expliquant la méthodologie de calcul des scores. Ainsi Whaley (157) explique l'étape de normalisation du score SST alors qu'un autre texte l'ignore (27). Simpson place un facteur de 1,15 devant l'équation 21 pour le calcul du même score, à l'instar de Whaley et coll. (160), alors qu'il est absent dans d'autres textes (27,157). Whaley et coll.

¹⁰⁹ Pour une description des tâches reliées à ce métier, voir : <http://www23.hrdc-drhc.gc.ca/2001/f/groups/7295.shtml>

¹¹⁰ Ce logiciel n'est plus disponible commercialement. Il pourrait probablement être remplacé par un autre logiciel semblable (50).

indiquent qu'un score maximal de 15 est attribué pour l'impact sur le sol si une substance fait partie des listes F, K ou U d'une réglementation étasunienne concernant les déchets dangereux alors que Simpson parle plutôt d'un score de 35 (129).

La méthode IRCHS ne prévoit pas le calcul de scores pour les mélanges. Pourtant, de tels mélanges existent dans la liste¹¹¹ des substances pour lesquelles un score IRCHS a été calculé. On y retrouve p.ex. le solvant « Hypersolve NPB¹¹² », jadis fabriqué par la société Great Lakes Chemical (West Lafayette, IN) et distribué actuellement par Ecolink (Tucker, GA). Sa fiche de données de sécurité¹¹³ indique qu'il contient > 95 % de 1-bromopropane (n° CAS 106-94-5), < 1 % de 1,2-époxybutane (n° CAS 106-88-7) et < 5 % de diméthoxyméthane (n° CAS 109-87-5). La liste des scores téléchargée du site Web IRCHS indique une valeur égale à 8,5 pour le Hypersolve NPB alors qu'elle donne un score de 9,2 pour le 1-bromopropane pur.

Le site Web de l'IRCHS présente une longue liste de substances pour lesquelles un score global a été calculé. Cette liste comprend plusieurs solvants. Il est possible de calculer soi-même un score global pour un solvant non répertorié mais l'exercice est rebutant.

P2OASys

Sauf pour la variété et la quantité de données à obtenir, l'utilisation de P2OASys est simple. La signification de certains dangers n'est pas claire, p.ex. la solubilité aqueuse. Il semble y avoir aussi une confusion concernant la réactivité. Tickner soutient qu'il s'agit d'un classement du US DOT sur une échelle ordinaire de 1 à 4 (137). Or cette classification est inexistante. Peut-être voulait-il se référer à celle du NFPA (100)? Cette hypothèse est renforcée par l'échelle ordinaire de 0 à 4 indiquée dans le fichier Excel, correspondant à celle de cet organisme et par le fait que l'inflammabilité est classée selon NFPA (0 à 4) tant selon Tickner (137) que dans le fichier Excel. Ce dernier renferme également certaines erreurs. Ainsi le FBC a les unités kg/L alors qu'il devrait être sans unité.

Le score global de P2OASys est basé sur la somme des moyennes des deux scores les plus élevés dans chaque catégorie de danger. Ce score est donc protecteur. P2OASys permet aux entreprises de penser de façon holiste, c'est-à-dire en prenant en compte la panoplie des dangers potentiels, en évitant de choisir une option qui se révélerait dangereuse après sa mise en œuvre (137).

¹¹¹ <http://www.ecn.purdue.edu/CMTI/IRCHS/hazscore-c.xls>

¹¹² NPB = normal propyl bromide

¹¹³ http://www.ecolink.com/pdfs/msds/hypersolve_msds.pdf

EHI

L'indice EHI a été conçu spécifiquement pour les solvants. Les informations nécessaires pour son calcul sont facilement accessibles en ligne (RepTox). L'indice EHI tente de couvrir les divers aspects de la toxicologie des solvants par les voies cutanée et respiratoire : exposition, absorption, toxicité. La partie réglementaire de l'indice (R_s et R_r) compense d'ailleurs partiellement pour le manque d'exhaustivité de la partie sur la toxicité (T_s et T_r). En effet, cette dernière couvre surtout la toxicité aiguë ou locale alors que la partie réglementaire couvre aussi d'autres aspects toxicologiques (p.ex. cancérogénicité, tératogénicité). Les nombreux facteurs de pondération permettent à l'utilisateur de mettre l'accent sur un aspect jugé plus important dans une situation particulière (p.ex. contacts cutané négligeable et respiratoire prédominant).

Sans nécessairement être une lacune, il y a certaines redondances dans les diverses parties de l'indice EHI. Ainsi les critères physicochimiques cutané (C_s) et respiratoire (C_r) font appel notamment au coefficient de partage octanol-eau. Un solvant dont le coefficient de partage est beaucoup plus grand que l'unité implique que la substance s'absorbe facilement par la peau et les voies respiratoires. Or l'indice EHI comporte en plus un score spécifique pour l'absorption (A_s et A_r). Le jugement professionnel est nécessaire dans l'attribution de certaines cotes, p.ex. pour l'absorption cutanée (aucune, possible, prouvée) à la lecture des fiches du RepTox qui demeurent la référence documentaire principale. L'indice EHI ne peut être calculé que pour les produits couverts par le Règlement sur les produits contrôlés (64) (SIMDUT), ce qui englobe néanmoins la majorité des substances dangereuses utilisées en milieu de travail. L'indice EHI ne prend pas en compte les effets nuisibles pour l'environnement. Il n'existe pas actuellement de tableur permettant le calcul de cet indice.

4.6 Logiciels intégrés

SUBTEC

À part les quatre cas de substitution rapportés par les auteurs de SUBTEC (106,107), il n'a pas été possible de trouver dans la littérature des études de cas de substitution réalisés avec cet outil. La raison de cette absence de publication pourrait être reliée à la confidentialité ou au manque d'intérêt des formulateurs¹¹⁴ industriels (p.ex. fabricants d'adhésifs, de dégraissants, d'encre, de peintures) à rendre public les détails ayant mené à des préparations dont le succès commercial est par ailleurs assuré.

La base de données des solvants dans SUBTEC est variée. Elle contient même 5 % de coupes pétrolières. Il est possible de considérer les mélanges eau-

¹¹⁴ Personnes chargées d'établir les formules des mélanges et de les effectuer (29).

solvant mais sans la présence de tensioactifs, SUBTEC ne comprenant pas ce genre de molécules. Certains solvants comme le 2-butoxyéthanol possèdent toutefois certaines caractéristiques (caractère amphiphile) des tensioactifs (70).

Le logiciel SUBTEC est peu convivial en raison de son système d'exploitation désuet. D'autres logiciels possèdent des modules techniques semblables à celui de SUBTEC, p.ex. BlendPro (127), BP Solve (15) et Green Solvent Wizard¹¹⁵ (101), mais aucun autre outil ne calcule d'indices comme SUBFAC. C'est d'ailleurs ce qui fait son originalité et son utilité pour l'hygiéniste du travail.

Dans la première publication concernant SUBTEC, Olsen et coll. indiquent qu'ils utilisent l'équation suivante pour le calcul du coefficient de transfert de masse (106) :

$$k_{ii} \approx 40 \frac{v^{0,96} D_{i,Air}^{0,19}}{\eta^{0,15} L^{0,04}}$$

où :

k_{ii} : coefficient de transfert de masse ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) de la substance i dans le liquide pur
 v : vitesse de l'air ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

D_i : coefficient de diffusion de la substance i dans l'air ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

η : viscosité cinématique de l'air ($15,1\cdot 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'air sec et propre à 25 °C)

L : longueur de la surface en direction du flux d'air.

Nous avons choisi de présenter une autre équation (voir page 19) car elle apparaît dans une publication ultérieure des mêmes auteurs ainsi que dans le manuel de l'utilisateur de SUBTEC (6). Il subsiste néanmoins un problème concernant le coefficient D_i dont les unités sont en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ dans deux publications (106,107) alors que le manuel du logiciel indique $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (6) à l'encontre du logiciel lui-même où les valeurs pour les substances sont en $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Sans avoir utilisé SUBTEC exhaustivement, nous avons relevé certains problèmes avec le logiciel ou sa base de données, notamment le fait que les paramètres des substances déjà incluses ne peuvent être modifiés, sauf pour les VLE. Ainsi la densité et la tension de vapeur sont rapportés à 23 °C, ce qui est inhabituel et pose problème pour l'ajout de nouveaux solvants. Il demeure cependant possible d'estimer la tension de vapeur d'un solvant à une autre température en connaissant sa chaleur de vaporisation et en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron (112).

Le logiciel SUBTEC met l'accent sur la santé au travail. Olsen et coll. indiquent cependant qu'il est possible de calculer des indices SUBFAC avec des valeurs limites environnementales (p.ex. masse émise dans l'air atmosphérique) au lieu

¹¹⁵ <http://www.ngimat.com/solvent/index.html>

de celles en milieu de travail (106). Ce genre de norme existe p.ex. dans la réglementation concernant la Ville de Montréal où le nombre de solvants spécifiques couverts est toutefois limité¹¹⁶ (37).

PARIS II

PARIS II est un logiciel conçu spécifiquement pour les solvants. Fonctionnant sous Windows, il est plus convivial que SUBTEC.

Les exemples de substitution rapportés par Cabezas et coll. (20) ainsi que par Li et coll. (88) sont tous théoriques. Il n'a pas été possible de trouver des exemples concrets, réalisés en entreprises et publiés dans la littérature. Il se peut que cette absence puisse être expliquée de la même manière que dans le cas de SUBTEC. Une autre raison potentielle est que le logiciel PARIS II n'a été disponible commercialement que pendant un court laps de temps alors qu'il était mis en marché au début des années 2000 par une société newyorkaise¹¹⁷, à un coût élevé. Dans les exemples théoriques de Cabezas et coll. et de Li et coll. mentionnés plus haut, les indices air rapportés séparément pour le même solvant (butan-2-one) sont très différents. En effet, Cabezas et coll. indiquent un indice de 50 impacts/mole, ce qui équivaut à 693 impacts/kg en prenant en compte la masse molaire de la butan-2-one (72,1 kg/kmole) alors que Li et coll. rapportent un indice de 0,752 impact/kg pour ce solvant. Bien qu'on ne puisse comparer formellement les deux valeurs en raison d'une différence possible dans le dénominateur de l'équation 27, utilisé pour normaliser le score d'impact, la différence de trois ordres de grandeur entre les deux valeurs demeure problématique.

PARIS II et SUBTEC considèrent d'emblée que le solvant à remplacer est techniquement adéquat. L'expérience des auteurs de ce rapport indique cependant qu'il arrive parfois que le solvant de départ possède un pouvoir de dissolution dépassant largement les besoins de la tâche, particulièrement dans les domaines du nettoyage et du dégraissage de surfaces métalliques. Étant donné que ces solvants puissants sont quelquefois des substances très toxiques comme le dichlorométhane, il s'en suit que les travailleurs y sont inutilement exposés. En conséquence, les deux logiciels vont avoir tendance à proposer des solvants de remplacement d'une puissance de dissolution équivalente au solvant de départ, éliminant d'office des solvants plus « doux » et possiblement moins toxiques.

La DL₅₀, utilisée pour le calcul du score THI, est un piètre indice discriminant pour les solvants. En effet, sauf quelques exceptions, la plupart des solvants organiques ont des DL₅₀ par voie orale chez le rat qui en font des substances

¹¹⁶ http://www.cmm.qc.ca/fileadmin/user_upload/reglements/09_1.pdf

¹¹⁷ <http://www.tds-tds.com/parfact.htm>

que l'on peut qualifier tout au plus de légèrement toxiques en exposition aiguë¹¹⁸. PARIS II n'indique pas de solution de rechange pour le calcul du score THRC dans le cas d'une substance ne possédant pas de TLV. Une avenue de solution à ce dernier problème serait d'utiliser la méthode de Whaley, employée dans IRCHS (158) ou des VLE d'autres juridictions¹¹⁹. Young et Cabezas indiquent (165) que les données utilisées pour établir les scores d'impacts environnementaux sont celles de Heijungs et coll. (74). Dans un autre document concernant PARIS II, on indique qu'en plus de ces dernières, les données utilisées pour établir les scores PFO, PDO et PRG sont issues d'autres sources (141). Il existe d'ailleurs une version plus récente du document publié par Heijungs et coll. dans lequel un plus grand nombre de substances est répertorié et pour lesquelles les valeurs rapportées sont différentes, reflétant probablement de meilleurs modèles pour leur estimation (69).

4.7 Outils spécialisés pour les industries pharmaceutique et chimique

Quoique destinés spécifiquement aux entreprises réalisant des synthèses chimiques, les outils développés récemment par des Suisses (21) et des Étatsuniens (130) pour la comparaison des solvants mérite notre attention car ils pourraient aussi être employés dans d'autres situations. De prime abord ces outils semblent faciles à utiliser comme P2OASys. Comme ce dernier, les auteurs les rendent disponibles gratuitement. En outre et à l'encontre de P2OASys, ces outils contiennent plusieurs paramètres pour un certain nombre de solvants. Ces derniers sont toutefois en nombre limité comparativement à SUBTEC et PARIS II. Les paramètres toxicologiques et écotoxicologiques considérés dans ces outils sont semblables à ceux employés dans les autres outils décrits précédemment.

4.8 Outils auxiliaires

Notre recension sommaire des outils auxiliaires indique que les gratuits existants sont suffisants pour combler les besoins de l'hygiéniste dans son utilisation des outils de comparaison des solvants. Tous ces logiciels sont cependant en anglais comme le sont la grande majorité des outils de comparaison recensés.

¹¹⁸ De nombreux solvants ont des DL₅₀ qui les placent dans la classe 5, la moins toxique du Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH) (109).

¹¹⁹ <http://www.hvbg.de/e/bia/fac/luft/grenzwerte.html> ou <http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/explim.htm>

5.0 Considérations générales et recommandations

Ce chapitre synthétise par grands thèmes plusieurs éléments développés précédemment en terminant avec certaines recommandations qui en découlent.

Les facteurs de pondération

La question des facteurs de pondération, déterminés par l'utilisateur de certains outils (P2OASys, EHI, PARIS II, Rowan), est cruciale. Un choix éclairé doit être réalisé en fonction de la situation concrète à l'étude. En effet, un solvant donné pourrait être rejeté dans un procédé donné alors qu'il serait acceptable dans un autre contexte, d'où l'importance du jugement professionnel. Ce dernier est aussi nécessaire pour un système qualitatif comme le modèle à colonnes, qui ne met pas formellement en jeu des facteurs de pondération, mais qui exige néanmoins de l'utilisateur de mettre l'accent sur l'une ou l'autre des colonnes en fonction de la situation à l'étude.

Les mélanges

Les mélanges de solvants sont omniprésents en milieu de travail. Tous les outils de comparaison sauf IRCHS et EHI prennent en compte les mélanges de solvants mais de façon très différente. Ainsi les outils traitant des produits commerciaux (modèle à colonnes, CleanerSolutions, Cleantool) ne tiennent pas compte spécifiquement des VLE alors que les autres outils les intègrent avec plus ou moins d'importance : le VHR, le MAL-code et SUBTEC en font d'emblée le paramètre sanitaire central alors que P2OASys, PARIS II, EHS et Rowan laissent à l'utilisateur le soin d'y attribuer la pondération voulue.

La volatilité

Le degré de volatilité d'un solvant est important lors de son évaluation. Le paramètre de volatilité le plus utilisé dans les outils de comparaison des solvants est la pression de vapeur (VHR, IRCHS, P2OASys, EHI, PARIS II, EHS) suivi du taux d'évaporation (MAL-code, SUBTEC). La pression de vapeur constitue un paramètre physicochimique fondamental, largement disponible alors que les taux d'évaporation se rapportent surtout aux substances où le solvant doit nécessairement s'évaporer (p.ex. adhésif, dégraissant, encre, peinture). Les autres outils n'utilisent pas de paramètre de volatilité (Modèle à colonnes, CleanerSolutions, Cleantool, GISCODE, Rowan). Ils se limitent à la considération des dangers.

Protection du travailleur ou de l'environnement

La nature des outils de comparaison des solvants est nécessairement influencée par les motivations des organismes ou individus qui les ont élaborés. Ainsi le

modèle à colonne, le VHR, le MAL-code, le GISCODE, SUBTEC et EHI sont principalement orientés vers la protection du travailleur. Les autres outils visent à divers degrés la protection de l'environnement sans toutefois négliger complètement la santé et la sécurité du travail.

Le poids de la réglementation

La plupart des outils répertoriés sont plus ou moins tributaires de diverses réglementations européennes ou nord-américaines (Cleantool, EHI, EHS Assessment tool, GISCODE, IRCHS, MAL-code, modèle à colonnes, P2OASys). Quatre outils ne comportent pas d'élément réglementaire obligatoire (CleanerSolutions¹²⁰, Rowan, SUBTEC, VHR). La documentation disponible concernant PARIS II ne permet pas de savoir s'il est possible de modifier les VLE incluses dans le logiciel. En conséquence, il n'est pas possible de savoir si cet outil est obligatoirement tributaire d'une réglementation. Le travail de l'hygiéniste en exercice dépend fortement de la réglementation à laquelle son entreprise est assujettie. En conséquence, il est difficile de recommander aux hygiénistes l'utilisation d'outils faisant appel à des réglementations étrangères. En conséquence et en regard uniquement à cette question, nous serions enclins à recommander d'abord l'utilisation des outils comportant des règlements s'appliquant légalement à la situation étudiée ou ceux ne comportant pas d'élément réglementaire.

Le procédé

La prise en compte du procédé dans le choix d'un solvant est considérée dans les outils suivants : Cleantool, GISCODE, EHS, Rowan. Ces outils ne se rapportent cependant qu'à des procédés particuliers : nettoyage et dégraissage de surfaces pour Cleantool, l'industrie de la construction pour GISCODE et la synthèse dans l'industrie pharmaceutique ou chimique pour EHS et Rowan.

Aide technique

Seuls SUBTEC et PARIS II proposent des solvants de remplacement. Il est cependant souhaitable que l'hygiéniste industriel travaille en tandem avec un formulateur pour mettre à profit les suggestions du logiciel. CleanerSolutions et Cleantool proposent des préparations commerciales substitutives à partir de cas concrets d'essais de nettoyage ou dégraissage réalisés en laboratoire ou de cas vécus en entreprises mais leur base de données est nécessairement restreinte.

Facilité d'emploi

¹²⁰ CleanerSolutions considère la teneur en COV dans son score. La liste des COV aux États-Unis (40CFR51.100) est très proche de celle établie au Canada (<http://www.ec.gc.ca/nopp/voc/FR/defn.cfm>).

La facilité d'emploi des outils est un point important pour l'hygiéniste en exercice. Le VHR est certainement l'outil le plus simple alors que SUBTEC est probablement le moins convivial. Les outils disponibles en ligne comme CleanerSolutions et Cleantool sont faciles à utiliser. Les fichiers de tableur (p.ex. Rowan) sont faciles à utiliser mais leur base de solvants est restreinte de sorte qu'il peut être nécessaire d'en ajouter de nouveaux, incluant les paramètres associés. La consultation en ligne des scores relatifs IRCHS déjà calculés est simple mais l'ajout d'une nouvelle substance est très complexe.

Disponibilité

Malgré leur intérêt certain, l'indisponibilité actuelle de SUBTEC et PARIS II fait en sorte qu'il faille se rabattre sur les autres outils. Le modèle à colonnes étant difficilement utilisable sans les fiches de données de sécurité européennes et spécifiquement allemandes pour certains paramètres et le fait que la documentation du GISCODE soit principalement en allemand, il reste en pratique neuf outils utilisables : VHR, CleanerSolutions, Cleantool, MAL-code, IRCHS, P2OASys, EHI, EHS, Rowan.

Recommandations spécifiques

Un élément central dans la comparaison des solvants pour l'hygiène du travail demeure la présence d'une VLE. En l'absence d'un tel paramètre, seul IRCHS propose une solution de rechange en utilisant la méthode de Whaley (158). Nous recommandons donc cette méthode pour les autres outils.

L'outil EHI souffre de l'absence d'un score pour les effets environnementaux et d'un tableur pour sa mise en œuvre. Cet outil pourrait donc être amélioré en y ajoutant une composante environnementale et en créant un chiffrier électronique pour son utilisation.

L'utilité de l'indice SUBFAC dans le logiciel SUBTEC reste à démontrer. En particulier il faudrait prouver en pratique que le calcul théorique du taux d'évaporation est une meilleure stratégie que l'emploi des valeurs publiées dans la littérature ou même de la concentration de vapeur saturante comme numérateur dans SUBFAC. Il faudrait aussi démontrer l'utilité pratique de l'emploi du coefficient d'activité. Une comparaison formelle de l'indice SUBFAC avec le VHR pour plusieurs mélanges de solvants devrait donc être réalisée.

Le modèle à colonnes étant très facile à utiliser, il faudrait développer un modèle qui prenne en compte les fiches de données de sécurité du SGH, celles du SIMDUT étant vouées à disparaître à moyen terme.

En plus de permettre la comparaison des solvants, les logiciels SUBTEC et PARIS II sont les seuls outils qui proposent des solutions de rechange à un solvant problématique sous la forme de mélanges de solvants de remplacement.

L'absence actuelle de disponibilité de ces outils milite en faveur de l'étude d'autres outils disponibles sur le marché pour la formulation des mélanges de solvants (p.ex. Shell BlendPro) même s'ils sont limités en termes de comparaison des dangers (point d'éclair, taux d'évaporation).

En conclusion, si aucun outil recensé ne peut combler tous les besoins de l'hygiéniste industriel, leur combinaison pourrait s'avérer profitable. Il serait ainsi souhaitable d'élaborer un outil qui rassemblerait les meilleurs atouts de chacun.

6.0 Bibliographie

- [1] ACGIH (2003) **TLVs[®] and BEIs[®] Based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices**. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, OH
- [2] ACGIH (2007) **TLVs[®] and BEIs[®] Based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices**. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, OH
- [3] Agam, G. (2004) Are MSDs Safe? Reflections at the MSDS's 20th Birthday. **Organic Process Research & Development** 8(6):1042-1044
- [4] AIHA (2007) **Emergency Response Planning Guidelines and Workplace Environmental Exposure Level Handbook**. American Industrial Hygiene Association, Fairfax, VA
- [5] Allen, D.T.; Shonnard, D.R., Eds. (2002) **Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes**. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, NJ
- [6] Anonymous (1995) **SUBTEC Theory and calculations**. Danish Working Environment Service, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen
- [7] Arbejdstilsynet (2005) **Beregning av korrigert yrkeshygienisk luftbehov (YL-tall)**. Norwegian Labour Inspection Authority, Oslo
- [8] Arbejdstilsynet (2007) **Grænseværdier for stoffer og materialer**. Arbejdstilsynet, København
- [9] Archer, W.L. (1996) **Industrial Solvents Handbook**. Marcel Dekker, Inc., New York, NY
- [10] Armenti, K.; Moure-Eraso, R. (2000) **Integration of Pollution Prevention and Occupational Health and Safety - Technical Report No. 50**. Toxics Use Reduction Institute, Lowell, MA
- [11] Arnaudo, B.; Magaud-Camus, I.; Sandret, N.; Coutrot, T.; Flourey, M.C.; Guignon, N.; Hamon-Cholet, S.; Waltisperger, D. (2005) Exposition aux risques et aux pénibilités du travail de 1994 à 2003 - Premiers résultats de l'enquête SUMER 2003. **Documents pour le médecin du travail N° 101**:31-41
- [12] Austin, C.C. (2004) *Gaz et vapeurs*. In: **Manuel d'hygiène du travail - Du diagnostic à la maîtrise des facteurs de risque**, pp. 85-108. B. Roberge; J.E. Deadman; M. Legris; L. Ménard; M. Baril, Eds. Modulo-Griffon, Mont-Royal, QC
- [13] Barrow, G.M. (1979) **Physical Chemistry**. McGraw-Hill, New York, NY
- [14] 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 (R-269), Montréal, QC
- [15] BP Chemicals (1996) **BP Solve Version 3 for Windows**. BP Chemicals Limited, London, UK
- [16] Bray, R.G. (August 2003) **Report No. 206A - Bio-Based Solvents**. SRI Consulting, Process Economics Program, Menlo Park, CA

- [17] Brosseau, L.M.; Lungu, C.T. (2005) *The nature and properties of workplace airborne contaminants*. In: **Occupational Hygiene**, K. Gardiner; J.M. Harrington, Eds. Blackwell Publishing, Oxford, UK
- [18] Brouwer, D.H.; De Pater, N.A.J.; Zomer, C.; Lurvink, M.W.M.; van Hemmen, J.J. (2005) An Experimental Study to Investigate the Feasibility to Classify Paints According to Neurotoxicological Risks: Occupational Air Requirement (OAR) and Indoor Use of Alkyd Paints. **Annals of Occupational Hygiene** 49(5):443-451
- [19] Bureau de la traduction (2008) **Termium - La base de données terminologiques et linguistiques du gouvernement du Canada**. Travaux publics et Services gouvernementaux Canada, Gatineau, QC
- [20] Cabezas, H.; Zhao, R.; Bare, J.C.; Nishtala, S.R. (1999) *Designing Environmentally Benign Solvent Substitutes*. In: **Tools and Methods for Pollution Prevention**, pp. 317-331. S.K. Sikdar; U. Diwekar, Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands
- [21] Capello, C.; Fischer, U.; Hungerbühler, K. (2007) What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. **Green Chemistry** 9(9):927-934
- [22] CAS (2007) **SciFinder Scholar**. American Chemical Society, Chemical Abstracts Service, Columbus, OH
- [23] CCHST (2007) **Références SST**. Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail, Hamilton, ON
- [24] Choy, B.; Reible, D.D. (1996) **UNIFAC Activity Coefficient Calculator, Version 3.0**. Department of Chemical Engineering, University of Sydney and Louisiana State University, Sydney/Baton Rouge, LA
- [25] Cleantool (2004) **Innovative Evaluation and Design of Industrial Surface Cleaning Processes - CLEANTOOL - Project Summary Extracted from the Final Report**. Kooperationsstelle, Hamburg
- [26] CMTI (1997) **Environmental Hazard Value**. Clean Manufacturing Technology Institute, Purdue University, West Lafayette, IN
<http://www.ecn.purdue.edu/CMTI/IRCHS/ENVHV.doc>, page Web consultée le 2007-08-08
- [27] CMTI (1997) **Worker Exposure Hazard Value**. Clean Manufacturing Technology Institute, Purdue University, West Lafayette, IN
<http://www.ecn.purdue.edu/CMTI/IRCHS/WORKHV.doc>, page Web consultée le 2007-08-07
- [28] CMTI (2007) **Indiana Relative Chemical Hazard Score**. Clean Manufacturing Technology Institute, Purdue University, West Lafayette, IN
<http://www.ecn.purdue.edu/CMTI/IRCHS/>, page Web consultée le 2007-07-12
- [29] Comité d'étude des termes techniques français (1972) **Termes techniques français : essai d'orientation de la terminologie**. Hermann, Paris
- [30] Commission des communautés européennes (21 août 2001) Directive 2001/59/CE de la commission du 6 août 2001 portant vingt-huitième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses. **Journal officiel des Communautés européennes L225:1-333**

- [31] Committee on Hazardous Substances (AGS) (2002) **Technical Rule for Hazardous Substances No. 440 - Determination and assessment of chemical risks at workplaces: determination of dangerous substances and methods for the assessment of substitutes (*en Allemand*)**. Federal Ministry of Labour and Social Affairs, Berlin
- [32] Committee on Hazardous Substances (AGS) (2006) **Technical Rules for Hazardous Substances - Substitute substances, substitute processes and restrictions on the use of methylene chloride-based paint strippers - TRGS 612**. Federal Ministry of Labour and Social Affairs, Berlin
- [33] Cornstubble, D.R. (2001) **Coating Alternatives Guide (CAGE) User's Guide**. Prepared by Research Triangle Institute for the United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development (EPA-600/R-01-030), Research Triangle Park, NC
- [34] Cramer, G.M.; Ford, R.A.; Hall, R.L. (1978) Estimation of toxic hazard - A decision tree approach. **Food and Cosmetics Toxicology** 16(3):255-276
- [35] CSST (2007) **Information en santé et sécurité du travail (ISST)**. Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec, Centre de documentation, Montréal, QC
- [36] CSST (2007) **Rapport annuel de gestion 2006**. Commission de la santé et de la sécurité du travail, Québec
- [37] 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
- [38] Curzons, A.D.; Constable, D.C.; Cunningham, V.L. (1999) Solvent selection guide: a guide to the integration of environmental, health and safety criteria into the selection of solvents. **Clean Products and Processes** 1(2):82-90
- [39] Danish Ministry of the Environment (2002) **Statutory Order No. 329 of 16 May 2002, on Classification, Packaging, Labelling, Sale and Storage of Chemical Substances and Products**. Danish Ministry of the Environment, Copenhagen
- [40] Darwin, C.H.; Monroe, K. (1997) SAGE Solvent Alternatives Guide: System Improvements for Selecting Industrial Surface Cleaning Alternatives. **Metal Finishing** 93(3):24-25
- [41] Davis, G.A.; Kincaid, L.; Swanson, M.; Schultz, T.; Bartmess, J.; Griffith, B.; Jones, S. (1994) **Chemical Hazard Evaluation for Management Strategies: A Method for Ranking and Scoring Chemicals by Potential Human Health and Environmental Impacts**. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Risk Reduction Engineering Laboratory (EPA/600/R-94/177), Cincinnati, OH
- [42] Davis, G.A.; Swanson, M.; Jones, S. (1994) **Comparative Evaluation of Chemical Ranking and Scoring Methodologies**. Prepared by University of Tennessee Center for Clean Products and Clean Technologies for the United States Environmental Protection Agency (EPA Order No. 3N-3545-NAEX), Knoxville, TN
- [43] DTC (2002) **Danish Code Number Wizard (MAL-KODE) version 1.0a**. Danish Toxicology Centre, Hørsholm

- [44] Dubois, C.; Garnier, Y.; Casalis, D., Eds. (1985) **Grand dictionnaire encyclopédique Larousse, Volume 9**. Librairie Larousse, Paris
- [45] Durkee II, J.B. (2006) **Management of Industrial Cleaning Technology and Processes**. Elsevier, Oxford, UK
- [46] Duval, C.; Duval, R. (1978) **Dictionnaire de la chimie et de ses applications**. Technique et documentation, Paris
- [47] DWES (27 September 2005) **Executive Order No. 908 on Measures to Protect Workers from the Risks related to Exposure to Carcinogenic Substances and Materials at Work**. Danish Working Environment Service, Copenhagen
- [48] DWES (1993) **Executive Order No. 301 of 13 May 1993 on the Determination of Code Numbers**. Danish Working Environment Service, Copenhagen
- [49] DWES (1993) **Executive Order No. 302 of 13 May 1993 on Work with Code-numbered Products**. Danish Working Environment Service, Copenhagen
- [50] ECETOC (2003) **(Q)SARs: Evaluation of the commercially available software for human health and environmental endpoints with respect to chemical management applications - Technical Report No. 89**. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Brussels
- [51] ECETOC (2006) **Guidance for Setting Occupational Exposure Limits: Emphasis on Data-Poor Substances - Technical Report No. 101**. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Brussels
- [52] Elsevier (2007) **EMBASE**. Elsevier, Amsterdam
- [53] Elsevier (2007) **Engineering Village 2**. Elsevier Engineering Information, New York, NY
- [54] Environnement Canada (2005) **Certification Criteria Document CCD-110 - Cleaning and De-greasing Compounds: Biologically-based**. TerraChoice Environmental Services Inc., Ottawa
- [55] Filskov, P.; Goldschmidt, G.; Hansen, M.K.; Höglund, L.; Johansen, T.; Pedersen, C.L.; Wibroe, L. (1989) **Substitution in practice: Company Health Service experiences (Substitution i praksis - erfaringer fra BST) - United Kingdom Health and Safety Executive translation number 143501 (May 1992)**. Working Environment Fund (Arbejds miljøfondet), Copenhagen
- [56] Filskov, P.; Goldschmidt, G.; Hansen, M.K.; Höglund, L.; Johansen, T.; Pedersen, C.L.; Wibroe, L. (1996) **Substitutes for Hazardous Chemicals in the Workplace**. CRC Press, Inc. - Lewis Publishers, Boca Raton, FL
- [57] Gagné, M.; Fillion, A.M. (2002) **Guide d'utilisation d'une fiche signalétique**. Commission de la santé et de la sécurité du travail, Service du répertoire toxicologique, Montréal
- [58] Gagné, M.; Lapointe, G.; Paquette, M. (1998) *Solvents: an exposure hazard index (Poster presentation)*. In: **American Industrial Hygiene Conference & Exposition**, Atlanta, GA, May 9-15, 1998, American Industrial Hygiene Association, Fairfax, VA
- [59] Gautret de La Moricière, G. (2006) **Guide du risque chimique : Identification, Évaluation, Maîtrise**. Dunod, Paris

- [60] Gérin, M.; Bégin, D. (2002) *Substitution : démarche et outils*. In: **Solvants industriels - Santé, sécurité, substitution**, pp. 39-60. M. Gérin, Ed. Masson, Paris
- [61] Gérin, M.; Bégin, D. (2004) *Substitution*. In: **Manuel d'hygiène du travail - Du diagnostic à la maîtrise des facteurs de risque**, pp. 553-569. B. Roberge; J.E. Deadman; M. Legris; L. Ménard; M. Baril, Eds. Modulo-Griffon, Mont-Royal, QC
- [62] GIEC (2001) **Bilan 2001 des changements climatiques : Les éléments scientifiques**. Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, Programme des Nations unies sur l'environnement, Genève
- [63] Goldschmidt, G. (1993) An Analytical Approach for Reducing Workplace Health Hazards through Substitution. **American Industrial Hygiene Association Journal** 54(1):36-43
- [64] Gouvernement du Canada (1988) Règlement sur les produits contrôlés (DORS/88-66). **Gazette du Canada Partie II** 122(2):551-589
- [65] Gouvernement du Canada (2005) **Directives pour la déclaration et les essais de substances nouvelles : substances chimiques et polymères. En application de l'article 69 de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999)**. Environnement Canada, Ottawa, ON
- [66] Gouvernement du Québec (2007) **Règlement sur la santé et la sécurité du travail [S-2.1, r.19.01]**. Éditeur officiel du Québec, Québec
- [67] Government of the United States (2007) **Code of Federal Regulations, Title 40 : Protection of the Environment, Part 261 – Identification and Listing of Hazardous Waste, Subpart D – Lists of Hazardous Wastes, § 261.31 Hazardous wastes from non-specific sources ("F"), § 261.32 Hazardous wastes from specific sources ("K"), § 261.33 Discarded commercial chemical products, off-specification species, container residues, and spill residues thereof ("P", "U")**. U.S. Government Printing Office, Washington, DC
- [68] Grain, C.F. (1990) *Activity Coefficient*. In: **Handbook of Chemical Property Estimation Methods - Environmental Behavior of Organic Compounds**, pp. 11-11–11-53. W.J. Lyman; W.F. Reehl; D.H. Rosenblatt, Eds. American Chemical Society, Washington, DC
- [69] Guinée, J.B.; Gorrée, M.; Heijungs, R.; Huppes, G.; Kleijn, R.; de Koning, A.; van Oers, L.; Wegener Sleeswijk, A.; Suh, S.; Udo de Haes, H.A.; de Bruijn, H.; van Duin, R.; Huijbregts, M.A.J.; Lindeijer, E.; Roorda, A.A.H.; van der Ven, B.L.; Weidema, B.P. (2001) **Life cycle assessment - An operational guide to the ISO standards** Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM) and Centre of Environmental Science, Leiden University (CML), The Hague and Leiden
- [70] Hansen, C.M. (2000) **Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook**. CRC Press, Boca Raton, FL
- [71] Hansen, M.K. (1999) *Substitution of Organic Solvents in Denmark*. In: **Substitution of Organic Solvents from the view of Occupational Safety and Health: Information-Needs in EU Member States and Industries**, Hamburg,

- 11-12 October 1999, pp. 30-35. L. Lißner, Ed. Kooperationsstelle Hamburg, Hamburg
- [72] Harten, P.F.; Salama, G. (2004) PARIS II: The Search for Cleaner Solvent Replacements for RCRA Chemicals. **CleanTech** 4(11):20-26
- [73] Heijungs, R.; Guinée, J.B.; Huppes, G.; Lankreijer, R.M.; Udo de Haes, H.A.; Wegener Sleeswijk, A.; Ansems, A.M.M.; Eggels, P.G.; van Duin, R.; de Goede, H.P. (1992) **Environmental Life Cycle Assessment of Products - Backgrounds - October 1992**. Centre of Environmental Science, Leiden University, Leiden, The Netherlands
- [74] Heijungs, R.; Guinée, J.B.; Huppes, G.; Lankreijer, R.M.; Udo de Haes, H.A.; Wegener Sleeswijk, A.; Ansems, A.M.M.; Eggels, P.G.; van Duin, R.; de Goede, H.P. (1992) **Environmental Life Cycle Assessment of Products - Guide - October 1992**. Centre of Environmental Science, Leiden University (N^o 9266), Leiden, The Netherlands
- [75] Hunter, R.S.; Culver, F.D. (1992) **MicroQSAR Version 2.0: A Structure-Activity Based Chemical Modeling and Information System**. United States Environmental Protection Agency and Montana State University, Institute for Biological and Chemical Process Analysis, Duluth, MN
- [76] ISI (2007) **Current Contents**. Institute for Scientific Information, Philadelphia, PA
- [77] Jarvis, J. (2007) **Asthma Hazard Assessment Program for low molecular mass organic chemicals**. University of Edinburgh, Edinburgh, UK
- [78] Jeliaskova, N. (2007) **ToxTree Version 1.20**. Commissioned by the European Chemicals Bureau and developed by Ideaconult Ltd., Sofia
- [79] Jepsen, T. (2000) *Results of Danish Tripartite Co-Operation Aimed at Eliminating Ill health Caused by Organic Solvents*. In: **Safety and Health and Employability - Proceedings of the Third European Conference of the European Agency for Safety and Health at Work**, Bilbao, 27-29 September 1999, pp. 66-68. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg
- [80] Jiménez-González, C.; Curzons, A.D.; Constable, D.J.C.; Cunningham, V.L. (2004) Expanding GSK's Solvent Selection Guide - Application of life cycle assessment to enhance solvent selections. **Clean Technologies and Environmental Policy** 7(1):42-50
- [81] Kob, N.; Altnau, G. (2000) Systematic Evaluation of the Hazard Potential of Solvents. **Paint & Coatings Industry** 14(3):80-86
- [82] Kob, N.E. (2002) *Dibasic Ester: A Low Risk, Green Organic Solvent Alternative*. In: **Clean Solvents - Alternative Media for Chemical Reactions and Processing**, pp. 238-253. M.A. Abraham; L. Moens, Eds. American Chemical Society (ACS Symposium Series 819), Washington, DC
- [83] Kob, N.E.; Altnau, G. (2001) Vapor Hazard Ratio: Assessment for Solvent Risk Comparisons. **CleanTech** 1(5):30, 32-37
- [84] Koller, G.; Fischer, U.; Hungerbühler, K. (2000) Assessing Safety, Health, and Environmental Impact Early during Process Development. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 39(4):960-972

- [85] Krop, H.; van Broekhuizen, P.; van Broekhuizen, F. (2007) **The AWARE code - Adequate Warning and Air Requirement - A code for risk assessment of, and hazard communication on products containing volatile organic compounds**. IVAM research and consultancy on sustainability, Amsterdam
- [86] Kuhl, K. (2004) **CLEANTOOL Evaluation Tool**. Kooperationsstelle, Hamburg
- [87] Lewis, R.J., Sr., Ed. (2004) **Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials**. John Wiley & Sons, New York, NY
- [88] Li, M.; Harten, P.F.; Cabezas, H. (2002) Experiences in Designing Solvents for the Environment. **Industrial & Engineering Chemistry Research** **41**(23):5867-5877
- [89] Lide, D.R., Ed. (1996) **Properties of Organic Solvents Version 2.0**. CRC Press, Inc. (disque optique compact), Boca Raton, FL
- [90] Lohse, J.; Wirts, M.; Ahrens, A.; Heitmann, K.; Lundie, S.; Lißner, L.; Wagnet, A. (2003) **Substitution of Hazardous Chemicals in Products and Processes**. Report compiled for the Directorate General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection of the Commission of the European Communities, Contract No B3-4305/2000/293861/MAR/E1, Ökopol GmbH and Kooperationsstelle, Hamburg
- [91] Lundberg, I.; Hogstedt, C.; Lidén, C.; Nise, G. (2005) *Organic Solvents and Related Compounds*. In: **Textbook of Clinical Occupational and Environmental Medicine**, pp. 991-1009. L. Rosenstock; M.R. Cullen; C.A. Brodtkin; C.A. Redlich, Eds. Elsevier Saunders, Philadelphia
- [92] Lyman, W.J. (1990) *Adsorption Coefficient for Soils and Sediments*. In: **Handbook of Chemical Property Estimation Methods - Environmental Behavior of Organic Compounds**, pp. 4-1 - 4-33. W.J. Lyman; W.F. Reehl; D.H. Rosenblatt, Eds. American Chemical Society, Washington, DC
- [93] Lyman, W.J.; Reehl, W.F.; Rosenblatt, D.H. (1990) **Handbook of Chemical Property Estimation Methods - Environmental Behavior of Organic Compounds**. American Chemical Society, Washington, DC
- [94] Marchand, A.; Blanc, M.E. (2006) *Prévalence de l'exposition aux risques physiques, chimiques et psychologiques : Analyse des données de l'Enquête sociale et de santé au Québec*. In: **Colloque "La recherche en SST : Anciens risques et enjeux actuels" dans le cadre du 74^e Congrès de l'Association francophone pour le savoir (ACFAS)** Montréal, 15-19 mai 2006, Réseau de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec, Montréal
- [95] Marshall, J. (2008) Choosing a New Cleaning Product Based on Environmental, Health and Safety Issues. **Process Cleaning Magazine** **3**(2):37-41
- [96] Martin, T.M.; Young, D.M. (2001) Prediction of the Acute Toxicity (96-h LC₅₀) of Organic Compounds to the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*) Using a Group Contribution Method. **Chemical Research in Toxicology** **14**(10):1378-1385
- [97] Ménard, L. (2004) *Principes généraux de maîtrise*. In: **Manuel d'hygiène du travail - Du diagnostic à la maîtrise des facteurs de risque**, pp. 541-551. B.

Roberge; J.E. Deadman; M. Legris; L. Ménard; M. Baril, Eds. Modulo-Griffon, Mont-Royal, QC

[98] MSSS (2003) **Programme national de santé publique 2003-2012**. Ministère de la santé et des services sociaux, Direction des communications, Québec

[99] NFPA (1994) **Fire Hazard Properties of Flammable Liquids, Gases, and Volatile Solids - NFPA 325**. National Fire Protection Association, Quincy, MA

[100] NFPA (2007) **NFPA 704 - Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response**. National Fire Protection Association, Quincy, Massachusetts

[101] nGimat (2007) **Green Solvent Wizard**. nGimat Company, Atlanta, GA

[102] NIOSH (2005) **NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards**. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH Publication No. 2005-149), Cincinnati, OH

[103] NLM (2007) **TOXLINE**. United States Department of Health & Human Services, National Institutes of Health, National Library of Medicine, Bethesda, MD

[104] NPCA (2007) **Hazardous Materials Identification System**. National Paint & Coatings Association, Washington, DC

[105] OCDE (1995) **Coefficient de partage (n-octanol/eau) : méthode par agitation de flacon. Méthode n° 107**. Organisation de coopération et de développement économiques, Paris

[106] Olsen, E.; Olsen, I.; Wallström, E.; Rasmussen, D. (1992) On the substitution of chemicals - Use of the SUBFAC-index for volatile substances. **Annals of Occupational Hygiene** 36(6):637-652

[107] Olsen, E.; Olsen, I.; Wallstrøm, E.; Rasmussen, D. (1998) The SUBTEC Software Package: A Tool for Risk Assessment and Risk Reduction by Substitution. **Occupational Hygiene** 4(3-6):333-353

[108] OMS (1977) **Méthodologie de l'établissement des limites admissibles d'exposition professionnelle à des agents nocifs**. Organisation mondiale de la santé (Série de rapports techniques N° 601), Genève

[109] ONU (2003) **Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH)**. Organisation des Nations unies (ST/SG/AC.10/30), New York et Genève

[110] Oppl, R. (2001) *Environmental Labels for Products - Light in the Jungle of National Specifications*. In: **FEICA Annual Conference and Expo**, Antwerpen, 20-21 September 2001, Association of European Adhesives and Sealants Manufacturers, Brussels

[111] OQLF (2007) **Le grand dictionnaire terminologique**. Office québécois de la langue française, Montréal

[112] Patnaik, P. (2007) **A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances**. Wiley, Hoboken, NJ

[113] PNUÉ (2006) **Manuel du Protocole de Montréal relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone**. Organisation

- météorologique mondiale et Secrétariat de l'ozone, Programme des Nations Unies pour l'Environnement, Nairobi
- [114] Popendorf, W. (1984) Vapor Pressure and Solvent Vapor Hazards. **American Industrial Hygiene Association Journal** 45(10):719-726
- [115] Popendorf, W. (2006) **Industrial Hygiene Control of Airborne Chemical Hazards**. CRC Press, Boca Raton, FL
- [116] Quan, B. (1996) *A Methodology to Identify Safer Chemical Products*. In: **Environmental Toxicology and Risk Assessment: Fourth Volume, ASTM STP 1262**, pp. 188-197. T.W. La Point; F.T. Price; E.E. Little, Eds. American Society for Testing and Materials, Special Technical Publications, West Conshohocken, PA
- [117] Randhol, P.; Engelién, H.K. (2000) **xLUNIFAC version 1.0**. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim
- [118] Reinke, P.H. (2000) *Vapor Pressure and the Saturation Vapor Pressure Model*. In: **Mathematical Models for Estimating Occupational Exposure to Chemicals**, pp. 11-17. C.B. Keil, Ed. American Industrial Hygiene Association, Fairfax, VA
- [119] Rey, A. (2005) **Le CD-ROM du Grand Robert - Version électronique du Grand Robert de la langue française, version 2.0**. Dictionnaires Le Robert, Paris
- [120] Ridings, J.E.; Barratt, M.D.; Cary, R.; Earnshaw, C.G.; Eggington, C.E.; Ellis, M.K.; Judson, P.N.; Langowski, J.J.; Marchant, C.A.; Payne, M.P.; Watson, W.P.; Yih, T.D. (1996) Computer prediction of possible toxic action from chemical structure: an update on the DEREK system. **Toxicology** 106(1-3):267-279
- [121] Ripple, S.D. (2004) *A simple matrix for toxicological categorization of materials where R-phrases are not available in the control-banding process*. In: **2nd International Control Banding Workshop: Validation and Effectiveness of Control Banding**, Cincinnati, OH, March 1-2, 2004, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, OH
- [122] Ritter, S.K. (2005) Material Safety Data Sheets Eyed. **Chemical & Engineering News** 83(6):24-26
- [123] Rivard, D. (1989) **Protection de la couche d'ozone : dictionnaire français-anglais**. Secrétariat d'État du Canada, Ottawa
- [124] Rühl, R.; Lechtenberg-Auffarth, E.; Hamm, G. (2002) The Development of Process-specific Risk Assessment and Control in Germany. **Annals of Occupational Hygiene** 46(1):119-125
- [125] Rühl, R.; Smola, T.; Lechtenberg-Auffarth, E.; Hamm, G.; Vater, U. (2002) **Gefahrstoffe ermitteln und ersetzen - BIA Report 2/2002**. Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), Sankt Augustin
- [126] Saltzman, B.E. (1958) *Solvent Analysis*. In: **The Industrial Environment... Its Evaluation and Control - Syllabus for Short Courses for Industrial Hygiene Engineers and Chemists Presented at Occupational Health Field Headquarters, Cincinnati, Ohio**, pp. B9-1/B9-10. A.D. Hosey; G. Keenan; C.D. Yaffe, Eds. U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Bureau of State Services, Division of Special Health Services,

- Occupational Health Program (Public Health Service Publication No. 614), Washington, DC
- [127] Shell (2001) **BlendPro 5.0**. Shell Chemicals, London, UK
- [128] Sico (8 juillet 2004) **Fiche signalétique numéro 335511 : Laque nitrocellulosique - jaune transparent 85°**. Sico Production Inc., Longueuil, QC
- [129] Simpson, C. (2002) Solvents by the Numbers. **CleanTech 2**(1):16-22
- [130] Slater, C.S.; Savelski, M. (2007) A method to characterize the greenness of solvents used in pharmaceutical manufacture. **Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering 42**(11):1595-1605
- [131] Smola, T. (2006) **The Column Model - An aid to substitute assessment**. Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz - BGIA, Sankt Augustin
- [132] Soulard, A. (2007) Substitution de produits de nettoyage. **L'échantillonneur - Bulletin d'information en hygiène du travail dans la région de la Capitale-Nationale 6**(12):1-2
- [133] Sugiyama, H.; Fischer, U.; Hungerbühler, K. (2006) **EHS Assessment Tool**. Safety and Environmental Technology Group, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich
- [134] Sun, C.S. (2001) Selecting safer solvents. **Asia Pacific Coatings Journal 14**(5):37-39
- [135] Svane, O. (1986) *Danish Work Environment Regulation of Organic Solvents: An Attempt to Evaluate the Effects*. In: **Safety and Health Aspects of Organic Solvents: Proceedings of the International Course on Safety and Health Aspects of Organic Solvents**, Espoo, Finland, 22-26 April 1985, pp. 283-296. V. Riihimäki; U. Ulfvarson, Eds. Alan R. Liss, New York
- [136] Syracuse Research Corporation (2003) **PBT Profiler, version 1.203**. Office of Pollution Prevention and Toxics, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC
- [137] Tickner, J. (1997) **Pollution Prevention Options Analysis System - P2OASYS – Users Guide**. Toxics Use Reduction Institute. University of Massachusetts, Lowell, MA
- [138] Tickner, J.A.; Geiser, K. (2006) **Tools and Approaches for Sustainable Chemicals Management**. Lowell Center for Sustainable Production, University of Massachusetts, Lowell, MA
- [139] Timberlake, D.L.; Govind, R. (1994) *Expert System for Solvent Substitution*. In: **DfE : The Environmental Paradigm for the 21st Century**, Washington, DC, 21-24 August 1994, pp. 215-217. American Chemical Society; Division of Environmental Chemistry, Washington, DC
- [140] Toffel, M.W.; Marshall, J.D. (2004) Improving Environmental Performance Assessment - A Comparative Analysis of Weighting Methods Used to Evaluate Chemical Release Inventories. **Journal of Industrial Ecology 8**(1-2):143-172
- [141] Triptyk (2000) **PARIS II Help Project generated with RoboHELP® 95**. Triptyk Software, Inc., San Diego, CA
- [142] Troisi, G.; Duarte-Davidson, R. (2004) **A review of prioritisation methodologies for screening chemicals with potential human health effects**

- as a result of low level environmental exposure.** MRC Institute for Environment and Health (IEH Web Report W13), Leicester, UK
- [143] Tucker, W.A.; Nelken, L.H. (1990) *Diffusion Coefficients in Air and Water*. In: **Handbook of Chemical Property Estimation Methods**, pp. 17-11–17-25. W.J. Lyman; W.F. Reehl; D.H. Rosenblatt, Eds. American Chemical Society, Washington, DC
- [144] TURI (2002) **Pollution Prevention Option Analysis System For Windows Version 2.0ß**. Toxics Use Reduction Institute, University of Massachusetts, Lowell, MA
- [145] TURI (2007) **CleanerSolutions Database**. Toxics Use Reduction Institute, University of Massachusetts, Lowell, MA
- [146] U.S. NLM (2007) **PubMed**. United States Department of Health & Human Services, National Institutes of Health, National Library of Medicine, Bethesda, MD
- [147] USEPA (19 December 2005) List of Hazardous Air Pollutants, Petition Process, Lesser Quantity Designations, Source Category List. **Federal Register 70(242):75047-75059**
- [148] USEPA (29 December 1992) National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants; Compliance Extensions for Early Reductions. **Federal Register 57(250):61970-62002**
- [149] USEPA (29 November 2004) List of Hazardous Air Pollutants, Petition Process, Lesser Quantity Designations, Source Category List; Petition To Delist of Ethylene Glycol Monobutyl Ether. **Federal Register 69(228):69320-69325**
- [150] USEPA (1986) Guidelines for Carcinogen Risk Assessment. **Federal Register 51(185):33992-34003**
- [151] USEPA (2003) **Estimation Program Interface EPI Suite™ Version 3.11**. United States Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention & Toxics, Washington, DC
- [152] USEPA (2004) **Chemical Screening Tool For Exposures & Environmental Releases**. United States Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC
- [153] USEPA (2005) **OncoLogic™ - An Expert System for the Evaluation of the Carcinogenic Potential of Chemicals - Version 6.0**. United States Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC
- [154] Villeneuve, G.O. (1980) **Glossaire de météorologie et de climatologie**. Presses de l'Université Laval, Québec
- [155] Wallstrøm, E.; Olsen, E. (1991) **SUBTEC Version UK 1.0**. Developed by EnPro ApS and the National Institute of Occupational Health for the Environmental Protection Agency under the Clean Technology Programme, Copenhagen
- [156] Welsh, M.S.; Lamesse, M.; Karpinski, E. (2000) The Verification of Hazardous Ingredients Disclosures in Selected Material Safety Data Sheets. **Applied Occupational and Environmental Hygiene 15(5):409-420**
- [157] Whaley, D.A. (18 February 1996) **Project Report: Development of a Worker Hazard Score for Individual Chemicals**. Indiana Pollution Prevention

and Safe Materials Institute, School of Civil Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN

[158] Whaley, D.A.; Attfeld, M.D.; Bedillion, E.J.; Walter, K.M.; Yi, Q. (2000) Regression Method to Estimate Provisional TLV / WEEL-equivalents for Non-carcinogens. **Annals of Occupational Hygiene** **44**(5):361-374

[159] Whaley, D.A.; Barrett, S.S. (2000) Field Trials - Measuring Progress in Pollution Prevention Using a Chemical Hazard Score. **Drug and Chemical Toxicology** **23**(4):645-670

[160] Whaley, D.A.; Keyes, D.; Khorrami, B. (2001) Incorporation of Endocrine Disruption into Chemical Hazard Scoring for Pollution Prevention and Current List of Endocrine Disrupting Chemicals. **Drug and Chemical Toxicology** **24**(4):359-420

[161] Whaley, D.A.; Meloy, T.P.; Barrett, S.S.; Bedillion, E.J. (1999) Incorporation of Potential for Multimedia Exposure into Chemical Hazard Scores for Pollution Prevention. **Drug and Chemical Toxicology** **22**(1):241-273

[162] Wicks, Z.W.; Jones, F.N.; Pappas, S.P. (1992) **Organic Coatings: Science and Technology. Volume I: Film Formation, Components, and Appearance**. John Wiley & Sons, New York

[163] Wilke, C.R.; Lee, C.Y. (1955) Estimation of Diffusion Coefficients for Gases and Vapors. **Industrial and Engineering Chemistry** **47**(6):1253-1257

[164] Wolf, K. (1994) The Truths and Myths about Water-Based Cleaning - A Systems Approach to Choosing the Best Alternatives. **Pollution Prevention Review** **4**(2):141-153

[165] Young, D.M.; Cabezas, H. (1999) Designing sustainable processes with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm. **Computers & Chemical Engineering** **23**(10):1477-1491

[166] Zhao, R.; Cabezas, H.; Nishtala, S.R. (2000) *The Design of Technologically Effective and Environmentally Benign Solvent Substitutes*. In: **Green Chemical Syntheses and Processes**, pp. 230-243. P.T. Anastas; L.G. Heine; T.C. Williamson, Eds. American Chemical Society (ACS Symposium Series 767), Washington, DC

Annexe I : Dénominations de l'UICPA

Cette annexe présente les dénominations de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA) pour certains termes triviaux rencontrés dans le présent rapport.

Nom trivial	Dénomination UICPA
Alcool benzylique	Phénylméthanol
<i>alpha</i> -pinène	2,6,6-Triméthylbicyclo[3.1.1]hept-2-ène
Anhydride phtalique	2-Benzofuran-1,3-dione
Chlorure de benzyle	(Chlorométhyl)benzène
Diisocyanate de toluène	2,4-Diisocyanato-1-méthylbenzène
Diisocyanate d'hexaméthylène	1,6-Diisocyanatohexane
Diméthylsulfoxyde	(Méthylsulfinyl)méthane
<i>d</i> -Limonène	(4S)-4-Isopropényl-1-méthylcyclohexène
Épichlorhydrine	2-(Chlorométhyl)oxirane
1,2-Époxybutane	2-Éthyloxirane
Éther diglycidique du 1,4-butanol	2-{[4-(Oxiran-2-ylméthoxy)butoxy]méthyl}oxirane
<i>gamma</i> -Butyrolactone	Dihydrofuran-2(3H)-one
Hexylène glycol	2-Méthylpentane-2,4-diol
Isobutyrate de méthyle	Méthyl-2-méthylpropanoate
Isophorone	3,5,5-Triméthylcyclohex-2-én-1-one
Lactate d'éthyle	2-Hydroxypropanoate d'éthyle
N-Méthyl-2-pyrrolidone	1-Méthylpyrrolidin-2-one
Oxyde d'éthylène	Oxirane
Pentaérythritol	2,2-bis(Hydroxyméthyl)propane-1,3-diol
Styrène	Vinylbenzène
Sulfure de diméthyle	(Méthylthio)méthane
<i>trans</i> -1,2-Dichloroéthylène	(E)-1,2-Dichloroéthylène

Annexe II : Paramètres du modèle à colonnes

Cette annexe présente les divers paramètres de toxicité du modèle à colonnes allemand (131).

Colonne	1a	1b	2	3	4	5
Risques	Toxicité aiguë	Toxicité chronique	Dangers pour l'environnement	Danger incendiaire et explosibilité	Potentiel d'exposition	Dangers causés par les procédés
<u>Très élevés</u>	Substances ¹²¹ très toxiques (R26, R27, R28) Substances pouvant produire des gaz très toxiques lorsqu'en contact avec des acides (R32)	Substances cancérigènes de catégorie 1 ou 2 (R45, R49) Substances mutagènes de catégorie 1 ou 2 (R46) ¹²²		Substances explosives (R2, R3) Gaz et liquides extrêmement inflammables (R12) Substances spontanément inflammables (R17)	Gaz Liquides avec tension de vapeur > 250 hPa (>187,5 mmHg, p.ex. dichlorométhane) Solides pulvérulents Aérosols	
<u>Élevés</u>	Substances toxiques (R23, R24, R25) Substances très corrosives (R35) Substances pouvant produire des gaz toxiques lorsqu'en contact avec de l'eau ou des acides (R29, R31) Substance provoquant une sensibilisation cutanée (R43) Substance provoquant une sensibilisation respiratoire (R42) ¹²⁵	Substances toxiques pour la reproduction de catégorie 1 ou 2 (R60, R61) ¹²⁶ Substances cancérigènes de catégorie 3 (R40) Substances mutagènes de catégories 3 (R68) ¹²⁷ Substances pouvant s'accumuler dans l'organisme (R33)	Substances avec le symbole « N » ¹²³ et les phrases de risque R50, R51, R53, R54, R55, R56, R57, R58, R59 Substances très dangereuses pour les eaux (catégorie WGK 3) ¹²⁴	Substances facilement inflammables (R11) Substances libérant des gaz extrêmement inflammables au contact avec l'eau (R15) Substances oxydantes (R7, R8, R9) Substances comportant les phrases de risque R1, R4, R5, R6, R7, R14, R16, R18, R19, R30, R44	Liquides avec tension de vapeur entre 50 et 250 hPa (37,5 à 187,5 mmHg, p.ex. méthanol)	Procédés ouverts Possibilité de contact cutané direct Application sur une grande surface

¹²¹ Le mot « substance » dans ce tableau inclut les préparations ou mélanges.

¹²² Applicable pour les préparations contenant ≥ 0,1% de substances cancérigènes ou mutagènes de catégories 1 ou 2.

¹²³ « N » : Dangereux pour l'environnement.

¹²⁴ Classification allemande pour les contaminants de l'eau, voir : <http://www.umweltbundesamt.de/wgs-e/index.htm>.

¹²⁵ Applicable pour les préparations contenant ≥ 1% (≥ 0,2 % pour les gaz) de substances provoquant la sensibilisation cutanée ou respiratoire.

¹²⁶ Applicable pour les préparations contenant ≥ 0,5% (≥ 0,2 % pour les gaz) de substances toxiques pour la reproduction de catégories 1 ou 2.

¹²⁷ Applicable pour les préparations contenant ≥ 1 % de cancérigènes ou de mutagènes de catégorie 3.

<u>Modérés</u>	<p>Substances nocives (R20, R21, R22)</p> <p>Substances pouvant s'accumuler dans le lait maternel (R64)</p> <p>Substances corrosives (R34, pH \geq 11,5, pH \leq 2)</p> <p>Substances provoquant des lésions oculaires graves (R41)</p> <p>Gaz non toxiques; peuvent causer la suffocation par déplacement d'air (p.ex. azote)</p>	<p>Substances toxiques pour la reproduction de catégorie 3 (R62, R63)¹²⁸</p>	<p>Substances sans le symbole « N » mais comportant les phrases de risque R52, R53</p> <p>Substances dangereuses pour les eaux (catégorie WGK 2)¹⁵</p>	<p>Substances inflammables (R10)</p>	<p>Liquides avec tension de vapeur entre 10 et 50 hPa (7,5 à 37,5 mmHg, p.ex. toluène)</p>	<p>Procédés en circuit fermé mais avec des possibilités d'exposition (p.ex. lors du remplissage, de l'échantillonnage ou du nettoyage)</p>
<u>Faibles</u>	<p>Substances irritantes (R36, R37, R38)</p> <p>Atteinte cutanée lors d'un travail en milieu humide</p> <p>Substances provoquant une atteinte des poumons en cas d'ingestion (R65)</p> <p>Substances provoquant le dessèchement de la peau ou des gerçures (R66)</p> <p>Substances dont les vapeurs provoquent la somnolence ou des vertiges (R67)</p>	<p>Substances sans phrase de risque mais néanmoins dangereuse, provoquant une affection chronique</p>	<p>Substances faiblement dangereuses pour les eaux (catégorie WGK 1)¹⁵</p>	<p>Substances à peine inflammables (point d'éclair entre 55 et 100 °C)</p>	<p>Liquides avec tension de vapeur entre 2 à 10 hPa (1,5 à 7,5 mmHg, p.ex. xylène)</p>	
<u>Négligeables</u>	<p>Substances sans danger (p.ex. eau, sucre, paraffine)</p>	<p>Substances sans danger (p.ex. eau, sucre, paraffine)</p>	<p>Substances sans danger pour les eaux¹²⁹</p>	<p>Substances ininflammables ou difficilement inflammables (point d'éclair > 100 °C)</p>	<p>Liquides avec tension de vapeur < 2 hPa (<1.5 mmHg, p.ex. glycol)</p>	<p>Procédés hermétiquement clos</p> <p>Procédés en circuit fermé avec dispositifs pour évacuer les polluants aux points d'émission</p>

¹²⁸ Applicable pour les préparations contenant \geq 5 % (\geq 1 % pour les gaz) de substances toxiques pour la reproduction de catégorie 3.

* Si une de ces phrases de risque est combinée avec la phrase de risque R48 (Risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée), alors le risque doit être catégorisé dans le niveau de risque supérieur de la colonne risque chronique.

¹²⁹ <http://www.umweltbundesamt.de/wgs-e/archiv/an1.pdf>

Annexe III : Concentration de vapeur saturante

Cette annexe, tirée d'un texte de Reinke (118), présente les notions physicochimiques nécessaires au calcul de la concentration de vapeur saturante. Cette dernière est la concentration maximale qu'une substance peut atteindre dans sa phase vapeur lorsqu'elle est en équilibre dynamique avec son liquide à une température donnée. Pour la calculer, il faut faire l'hypothèse que la vapeur se comporte de façon idéale. Un gaz ou une vapeur est considéré comme idéal ou parfait s'il est composé de molécules entre lesquelles n'existe aucune force d'attraction¹³⁰.

En vertu de la loi de Dalton, la pression totale exercée par un mélange de gaz est égale à la somme des pressions exercées par chacun des composants du mélange. Cette loi indique également que chacun des gaz du mélange exerce une pression partielle équivalente à celle obtenue si le même nombre de molécules étaient présents seuls dans le même volume total à la même température. Les pressions partielles peuvent être additionnées pour obtenir la pression totale :

$$p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n = P_{\text{totale}} \quad (8)$$

La loi des gaz parfaits indique qu'à température T et volume V constants, la pression P n'est fonction que du nombre de molécules n présents, R étant la constante universelle des gaz :

$$P = \frac{RT}{V} n \quad (9)$$

En combinant les équations 8 et 9, on obtient :

$$P_{\text{totale}} = \frac{RT}{V} \sum n \quad (10)$$

Et pour tout composant A du mélange :

$$\frac{p_A}{P_{\text{totale}}} = \frac{n_A}{\sum n} = \text{fraction molaire} = x_A \quad (11)$$

¹³⁰ À la différence des gaz ou vapeurs, une « solution idéale » est un « mélange de plusieurs liquides dans lequel on suppose que les interactions de chaque molécule avec son environnement sont les mêmes que dans chacun des corps purs. » (44)

On peut donc calculer la fraction molaire d'une substance en phase vapeur à partir de la pression de vapeur du liquide pur.

Dans le cas de l'évaporation d'un solvant sur une assez longue période pour atteindre l'équilibre dans une pièce fermée, la pression totale est égale à la pression atmosphérique. La fraction molaire de A est donc égale au rapport de sa pression de vapeur à celle de l'atmosphère.

En vertu de la loi d'Amagat¹³¹ :

$$\frac{V_A}{V_{total}} = \textit{fraction volumique} = \frac{n_A}{\sum n} = \textit{fraction molaire} = x_A \quad (12)$$

En conséquence, la concentration de vapeur saturante en parties par million (ppm) en volume est donnée par la formule suivante :

$$C_{sat} = x_A \cdot 10^6 = \frac{P_A}{P_{atm}} 10^6 \quad (13)$$

¹³¹ Émile Amagat, physicien français (1841-1915). « Le volume d'un mélange de gaz est égal à la somme des volumes que chacun des composants du mélange occuperait si on les amenait à la température et à la pression du mélange lui-même » (111)

Annexe IV : Détermination des chiffres du MAL-code

Cette annexe, tirée de la réglementation danoise (48), présente la procédure de détermination des chiffres constituant le MAL-code.

AIV.1 Chiffre avant le tiret

AIV.1.1 Calcul du MAL

Le chiffre avant le tiret est déterminé en considérant toutes les substances volatiles dans le mélange. Il est obtenu en calculant le MAL¹³² à l'aide de la formule suivante :

$$MAL = d \cdot \left[\sum_i P(i) \cdot MAL - \text{facteur}(i) \right] \quad (14)$$

où les unités du MAL sont le mètre cube d'air par litre du mélange (m³/L) et où :

d : densité du mélange en kg/L
 P(i) : pourcentage massique de la substance i dans le mélange
 MAL– facteur(i) : MAL– facteur de la substance i (voir plus bas)

AIV.1.2 MAL– facteur pour les substances listées dans l'appendice 1

Le MAL– facteur pour chaque composant du mélange, en m³/10 g de substance, est obtenu de l'appendice 1 du règlement danois définissant le calcul du MAL-code¹³³ (48). Les MAL– facteurs de cet appendice ont été déterminés en fonction des quatre situations suivantes :

a) Présence d'une VLE danoise

Pour les substances possédant une VLE réglementaire danoise¹³⁴ (8), le MAL– facteur est égal à :

$$\frac{k \cdot 10000}{VLE} \quad (15)$$

¹³² MAL = Måleteknisk Arbejdshygiejnisk Luftbehov. Le MAL danois est identique au « YL-tall » norvégien (7). Il correspond à la quantité d'air frais en m³/L de produit, nécessaire au respect de la VLE (7) : <http://www.arbejdstilsynet.no/binfil/download.php?tid=27761>

¹³³ <http://www.at.dk/graphics/at/engelsk-pdf/bekendtgoerelser/301-kodenumre.pdf>

¹³⁴ <http://www.at.dk/graphics/at/04-Regler/05-At-vejledninger/C-vejledninger/C-0-1-Graensevaerdilisten/C-0-1-Graensevaerdilisten-2007.pdf>

où :

k : coefficient déterminé sur la base du taux d'évaporation (R) de la substance relatif à celui de l'acétate de butyle normal. Dans le cas où R n'est pas disponible, la tension de vapeur (p) de la substance en mm Hg à 20 °C est utilisée pour le déterminer. Le coefficient k est fixé à partir du tableau 5.

Tableau 5
Détermination du coefficient k en fonction du taux d'évaporation ou de la tension de vapeur d'une substance

R (taux d'évaporation par rapport à l'acétate de butyle)	p (tension de vapeur) (mmHg)	k
$15 < R$	$200 < p$	2,0
$2 < R \leq 15$	$10 < p \leq 200$	1,4
$0,3 < R \leq 2$	$3 < p \leq 10$	1,0
$0,1 < R \leq 0,3$	$1 < p \leq 3$	0,7
$0,01 < R \leq 0,1$	$0,1 < p \leq 1$	0,3
$R \leq 0,01$	$p \leq 0,1$	0

b) Absence de VLE danoise

Dans le cas des substances sans VLE réglementaire danoise, la VLE de l'équation 15 est remplacée par une quantité déterminée sur la base des similarités de la structure moléculaire et de la toxicologie de la substance en question par rapport à des substances semblables. Ces substances sont marquées d'un astérisque (*) dans l'appendice 1 de la réglementation sur les MAL-codes (48).

c) Impossibilité du calcul du MAL– facteur

L'équation 15 n'est pas utilisée pour certaines substances comme celles possédant une tension de vapeur et une VLE très faibles. Le MAL– facteur pour de telles substances a été déterminé de façon à générer un chiffre approprié avant le tiret dans le MAL-code du mélange. De telles substances sont marquées d'un double astérisque (**) dans l'appendice 1 de la réglementation sur les MAL-codes (48).

d) Substances à composition variable et complexe

Certaines substances ont une composition chimique qui n'est pas totalement connue (p.ex. coupes pétrolières). Étant en possession de suffisamment d'information, le Service danois de l'environnement du travail a été néanmoins en mesure d'assigner un MAL– facteur pour de telles substances. Elles sont

marquées d'un triple astérisque (***) dans l'appendice 1 de la réglementation sur les MAL-codes (48).

AIV.1.3 MAL– facteur pour les substances absentes de l'appendice 1

Dans le cas d'une substance non listée dans l'appendice 1 de la réglementation sur les MAL-codes (48), le MAL– facteur est déterminé selon l'un des cinq scénarios suivants :

a) Substances possédant une VLE en mg/m³ et en ppm

Pour les substances possédant une VLE danoise exprimée à la fois en mg/m³ et en ppm, le MAL– facteur est égal à :

$$\frac{2 \cdot 10000}{VLE} \text{ en m}^3 \text{ d'air par 10 g de substance} \quad (16)$$

où k est fixé à 2 et la VLE est donnée en mg/m³.

b) Substance possédant une VLE en mg/m³

Pour les substances possédant une VLE danoise exprimée uniquement en mg/m³, le MAL– facteur est fixé à 0 parce que de telles substances sont non volatiles.

c) Substances sans VLE mais classées dangereuses

Pour une substance ne possédant pas de VLE danoise mais classée dangereuse en vertu du règlement danois n^o 329¹³⁵ (39), le MAL– facteur est assigné en fonction de sa tension de vapeur en consultant l'appendice 2A du règlement sur les MAL-codes (48).

d) Substances sans VLE et non classées dangereuses

Pour une substance ne possédant pas de VLE danoise et non classée dangereuse en vertu du règlement danois n^o 329 (39), le MAL– facteur est assigné en fonction de sa tension de vapeur en se référant à l'appendice 2B du règlement sur les MAL-codes (48).

e) Pouvoir discrétionnaire du Service danois de l'environnement du travail

Le Service danois de l'environnement du travail peut assigner le MAL– facteur d'une substance sur la base de données mises à sa disposition.

¹³⁵ <http://glwww.mst.dk/rules/Ministerial%20Orders%20in%20force/Chemicals%20in%20force/02033000.doc>

AIV.1.4 La contribution des impuretés au MAL

Toute impureté volatile présente, incluant les monomères résiduels, en concentration $\geq 0,1\%$ doit être incluse dans le calcul du MAL à moins que l'appendice 1 du règlement sur les MAL-codes (48) n'indique une exigence plus stricte. Si la concentration du monomère résiduel est connue, sa contribution au MAL sera celle de cette teneur dans le mélange. Si la concentration du monomère résiduel est inconnue, sa contribution au MAL sera celle indiquée en fonction de la nature du polymère au tableau 1 du règlement sur les MAL-codes (48). Les isocyanates (p.ex. diisocyanate d'hexaméthylène) et les époxydes (p.ex. épichlorhydrine) volatils doivent être pris en compte à $\geq 0,01\%$. Toute matière première ajoutée doit être incluse dans le calcul du MAL même si sa concentration est $< 0,1\%$. Dans le calcul du MAL pour les préparations prêtes à l'emploi, le dégagement de formaldéhyde de certaines préparations doit être pris en compte (48).

AIV.1.5 Détermination du chiffre avant le tiret

Le chiffre avant le tiret est déterminé en fonction du niveau du MAL à partir du tableau 6.

Tableau 6
Détermination du chiffre avant le tiret en fonction du MAL

MAL (m³/L)	Chiffre avant le tiret
0 ≤ MAL ≤ 30	00
30 < MAL ≤ 100	0
100 < MAL ≤ 400	1
400 < MAL ≤ 800	2
800 < MAL ≤ 1600	3
1600 < MAL ≤ 3200	4
3200 < MAL	5

AIV.1.6 Cas particulier des liquides à faible point d'ébullition

Dans le cas où une préparation contient un liquide dont le point d'ébullition est $< 65^{\circ}\text{C}$ et qu'il est nécessaire d'utiliser de la protection respiratoire, le MAL-code doit être accompagné d'une notice indiquant qu'un appareil à adduction d'air doit obligatoirement être utilisé et que cette préparation contient un liquide à faible point d'ébullition. Le port d'un appareil à adduction d'air est nécessaire lorsque l'équation suivante est satisfaite :

$$d \cdot \sum_i \frac{P(i) \cdot MAL - \text{facteur}(i)}{F(i)} \geq 1 \quad (17)$$

où d, P(i) et MAL– facteur sont les mêmes que dans l'équation 14 et F(i) est un facteur déterminé par la nature du liquide à faible point d'ébullition. Le facteur F est égal à 200 pour l'éthanol, le propan-1-ol et le propan-2-ol. Il est égal à 100 pour les substances dont le point d'ébullition est < 65 °C et pour les autres substances dont l'absorption sur le charbon actif est faible. Dans le premier cas, ces substances reçoivent la mention « 1) » et dans le deuxième cas elles reçoivent la mention « 2) » dans l'appendice 1 du règlement sur les MAL-codes (48).

AIV.2 Chiffre après le tiret

Le chiffre après le tiret est déterminé en tenant compte de tous les composants d'un mélange, incluant les impuretés et les monomères résiduels. Le tableau 7 présente les sept catégories de chiffre après le tiret en fonction des risques associés aux substances dans les préparations considérées.

Tableau 7
Détermination du chiffre après le tiret

Description des risques	Chiffre après de tiret
Eau	0
Préparations contenant des substances qui peuvent présenter des dangers par inhalation d'aérosols. Aucun danger connu n'est associé au contact avec la peau ou les yeux dans un environnement salubre. Un tel danger est possible lors d'un contact prolongé ou répété dans un environnement insalubre.	1
Préparations contenant des substances qui peuvent présenter des dangers par ingestion ou inhalation d'aérosols. Aucun danger connu n'est associé au contact avec la peau ou les yeux dans un environnement salubre. Un tel danger est possible lors d'un contact prolongé ou répété dans un environnement insalubre.	2
Préparations contenant des substances qui peuvent présenter des dangers par contact cutané ou oculaire et par inhalation d'aérosols. Les dangers peuvent également être de nature allergique.	3
Préparations contenant des substances corrosives	4
Préparations contenant des substances provoquant une forte réponse allergique lors d'un contact cutané ou qui sont particulièrement délétères lors d'un contact cutané ou oculaire.	5
Préparations contenant des substances qui peuvent être	6

Description des risques	Chiffre après de tiret
toxiques lors d'un contact cutané, oculaire, par inhalation d'aérosols, par ingestion de petites quantités ou qui peuvent provoquer des effets à long terme comme le cancer.	

AIV.2.1 Détermination du chiffre après le tiret

Les cinq règles suivantes s'appliquent lors de la détermination du chiffre après le tiret :

- a) On assigne le chiffre « 6 » après le tiret à une préparation classée toxique ou très toxique en vertu du règlement danois n^o 329 (39).
- b) On assigne minimalement le chiffre « 3 » après le tiret à une préparation contenant des substances acides ou alcalines et dont le pH est ≤ 1 ou ≥ 12 .
- c) Dans le cas où la nature des divers composants placerait le mélange dans des catégories différentes de chiffre après le tiret, le chiffre le plus élevé doit lui être assigné.
- d) Dans le cas où tous les composants d'un mélange font en sorte de lui assigner un même chiffre après le tiret mais que leur concentration respective est en deçà du pourcentage massique minimal, on assignera ce chiffre au mélange si l'équation suivante est satisfaite :

$$\sum_i \frac{P(i)}{G(i)} \geq 1 \quad (18)$$

où P(i) est le même que dans l'équation 14 et G(i) est le pourcentage massique minimal pour la substance i dans le mélange. Pour chaque substance, ce pourcentage est donné dans les appendices 1, 3A et 3B du règlement sur les MAL-codes (48). Dans le cas où l'équation 18 n'est pas satisfaite, on assigne au mélange le chiffre « 1 » après le tiret.

- e) On assigne le chiffre « 1 » après le tiret dans le cas d'une préparation où la concentration de la seule substance d'importance est inférieure à son pourcentage massique minimal.

Les règles suivantes s'appliquent en fonction de la présence ou de l'absence des substances dans l'appendice 1 du règlement sur les MAL-codes (48).

A) Présence des substances dans l'appendice 1

L'assignation du chiffre après le tiret pour les substances apparaissant à l'appendice 1 du règlement sur les MAL-codes (48) est basée sur les trois points

suyvants :

i) On assigne le chiffre « 3 » après le tiret dans le cas des substances ayant la notation « H »¹³⁶ sur la liste danoise des VLE (8) si :

- a) Elles pénètrent facilement la peau.
- b) Un danger particulier survient suite à la pénétration cutanée.
- c) Il y a un risque d'allergie.

ii) On assigne le chiffre « 3 » après le tiret s'il est toujours nécessaire d'utiliser des gants de sécurité lors du travail avec une substance irritante (X_i)¹³⁷ donnée d'après le Service danois de l'environnement du travail. On assigne le chiffre « 1 » pour les autres substances X_i .

iii) On assigne le chiffre « 6 » après le tiret aux substances incluses sur la liste des cancérogènes¹³⁸ du Service danois de l'environnement du travail (47).

B) Absence des substances dans l'appendice 1

Dans le cas d'une substance ne faisant pas partie de l'appendice 1 du règlement sur les MAL-codes (48), le chiffre après le tiret est assigné sur la base des quatre considérations suivantes :

i) On assigne un chiffre après le tiret selon l'appendice 3A du règlement sur les MAL-codes (48) si la substance peut être classée comme dangereuse en vertu du règlement danois n° 329 (39).

ii) On assigne le chiffre « 6 » après le tiret dans le cas d'une substance qui ne peut être classée dangereuse en vertu du règlement danois n° 329 (39) mais qui fait partie de la liste des cancérogènes du Ministère danois de l'environnement (47).

iii) On assigne un chiffre après le tiret d'après l'appendice 3B du règlement sur les MAL-codes (48) aux substances qui ne peuvent être classées dangereuses en vertu du règlement danois n° 329 (39) et qui ne font pas partie de la liste des cancérogènes du Ministère danois de l'environnement (47).

iv) Le Service danois de l'environnement du travail se réserve le droit d'assigner le chiffre d'une substance après le tiret et le pourcentage massique minimal sur la base des informations qui sont mises à sa disposition.

¹³⁶ H = substance qui peut être absorbée à travers la peau

¹³⁷ X_i = abréviation pour « irritant » dans la réglementation européenne (30).

¹³⁸ <http://www.at.dk/graphics/at/engelsk-pdf/bekendtgørelser/906-bilag-1.pdf>

AIV.3 Détermination du MAL-code

Le MAL-code d'une préparation donnée est déterminé en combinant les chiffres avant et après le tiret.

En outre, le règlement sur les MAL-codes exige des modifications aux chiffres avant et après le tiret pour des préparations qui doivent être chauffées lors de l'utilisation (48).

Annexe V : GISCODE - Adhésifs et apprêts pour revêtements de sol

Cette annexe présente un exemple d'étiquetage GISCODE pour les adhésifs et apprêts utilisés en Allemagne pour les revêtements de sol (110).

GISCODE	Catégorie d'adhésif ou d'apprêt	Pourcentage de solvant
D* 1	Sans solvants	≤ 0,5
D 2	Faible teneur en solvants, ≠ composé aromatique	≤ 5
D 3	Faible teneur en solvants, ≠ toluène	≤ 5
D 4	Faible teneur en solvants, contenant du toluène	≤ 5
D 5	Contient des solvants, ≠ composé aromatique	≤ 10
D 6	Contient des solvants, ≠ toluène	≤ 10
D 7	Contient des solvants et du toluène	≤ 10
S** 1	≠ Composé aromatique, ≠ méthanol	> 10
S 2	≠ Toluène, ≠ méthanol	> 10
S 3	≠ Composé aromatique	> 10
S 4	≠ Méthanol	> 10
S 5	≠ Toluène, contient du méthanol	> 10
S 6	Contient du toluène	> 10
RE*** 1	Sans solvants	≤ 0,5
RE 2	Faible teneur en solvants	≤ 5
RE 3	Contient des solvants	> 5
RU**** 1	Sans solvants	≤ 0,5
RU 2	Faible teneur en solvants	≤ 5
RU 3	Contient des solvants	≤ 10
RU 4	Forte teneur en solvants	> 10

* D = dispersion = solution colloïdale, en suspension aqueuse

** S = produit à forte teneur en solvant

*** RE = produit à base de résine époxy

**** RU = produit à base de polyuréthane

Annexe VI : Scores environnemental et de SST dans IRCHS

Cette annexe présente le détail du calcul des scores environnemental et de santé et sécurité du travail du système étasunien IRCHS de hiérarchisation des dangers (26,27,129,157).

AVI.1 Score environnemental

Le score environnemental est composé de quatre scores. Le premier score prend en compte l'impact aquatique de la substance considérée selon la méthode de calcul de Davis et coll. (41). Ce score tient notamment compte de l'effet aigu de la substance sur les poissons en utilisant la concentration létale cinquante (CL₅₀) chez la tête-de-boule et l'effet chronique en utilisant la dose sans effet toxique (NOEL¹³⁹) estimée à partir de la CL₅₀. En l'absence de données expérimentales validées, notamment issues de HSDB¹⁴⁰, les auteurs utilisent le logiciel MicroQSAR 2.0, obtenu du USEPA (75), pour estimer la CL₅₀ par la méthode des relations quantitatives structure-activité (QSAR)¹⁴¹. Le score prend également en compte la persistance de la substance dans l'eau en utilisant la demi-vie de demande biologique en oxygène (DBO_{t½})¹⁴² et la demi-vie d'hydrolyse (Hydroly_{t½})¹⁴³. La DBO_{t½} et l'Hydroly_{t½} sont aussi déterminés à l'aide du logiciel MicroQSAR 2.0. La bioaccumulation de la substance est estimée par le facteur de bioconcentration (FBC)¹⁴⁴, lui-même calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Log FBC} = 0,910 \log K_{oe} - 1,975 \log (6,8 \cdot 10^{-7} K_{oe} + 1) - 0,786 \quad (19)$$

où

K_{oe} : coefficient de partage octanol-eau¹⁴⁵

Davis et coll. proposent les sept arbres de décision suivants pour le choix des paramètres et des composantes du score d'impact aquatique, disponibles dans

¹³⁹ No Observable Effect Level

¹⁴⁰ Hazardous Substances Data Bank : <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

¹⁴¹ Quantitative structure-activity relationship : relation quantitative entre les propriétés physicochimiques d'une substance ou les propriétés de ses sous-ensembles moléculaires et ses propriétés biologiques incluant la toxicité.

¹⁴² DBO_{t½} = la durée en jours requise pour qu'une substance soit biodégradée de telle sorte que sa DBO dans l'eau soit réduite de moitié.

¹⁴³ Hydroly_{t½} = la durée en jours requise pour qu'une quantité donnée de substance soit réduite de moitié par hydrolyse dans l'eau à pH égal à 7.

¹⁴⁴ FBC = rapport de la concentration de la substance dans le poisson à celle dans l'eau à l'équilibre.

¹⁴⁵ K_{oe} = rapport de la concentration de la substance dans l'octan-1-ol à celle dans l'eau à l'équilibre.

l'appendice A de leur monographie (41) : 1- sélection de données pour la CL₅₀ chez le poisson, 2- score d'impact de toxicité aiguë (CL₅₀), 3- calcul du NOEL chez le poisson, 4- score d'impact pour le NOEL chez le poisson, 5- score d'impact pour la DBO_{t_{1/2}}, 6- score d'impact pour l'Hydro_{t_{1/2}}, 7- score d'impact pour le FBC.

Le deuxième score prend en compte l'impact dans l'air par la somme des scores suivants : 1) un score égal à 20 si la substance est un polluant-critère¹⁴⁶, 2) un score égal à 40 si la substance est un polluant atmosphérique dangereux¹⁴⁷, 3) un score égal à 20 si la substance est un polluant à haut risque¹⁴⁸, 4) un score de 20 s'il s'agit d'une substance extrêmement dangereuse¹⁴⁹.

Le troisième score prend en compte l'impact sur le sol par la somme des scores suivants : 1) un score de 70 si la substance fait partie de la liste « P », 2) un score de 35 si la substance fait partie des listes « F001 à F005 », « K » ou « U »¹⁵⁰, 3) un score de 15 si la substance présente une sensibilité à l'allumage, une corrosivité, une réactivité ou une toxicité, définies par réglementation¹⁵¹.

Le quatrième score se rapporte à l'impact de la substance sur la couche d'ozone stratosphérique. Le score est égal à 50 s'il s'agit d'une substance appauvrissant la couche d'ozone (SACO) de classe I alors qu'il est de 25 s'il s'agit d'une SACO de classe II¹⁵².

Chacun des scores pour l'eau, l'air et la terre est normalisé afin d'obtenir un score maximal égal à 100. La valeur du score pour l'impact sur la couche d'ozone est normalisée en fonction d'un maximum égal à 50. Les quatre grands scores sont ensuite additionnés puis divisés par 3,5. L'équation suivante résume le calcul du score de l'impact environnemental (I_{env}) :

¹⁴⁶ En anglais : « criteria pollutant ». Il s'agit des six polluants atmosphériques communs suivants en vertu du Clean Air Act étasunien (CAA) : ozone, particules, monoxyde de carbone, oxydes d'azote, anhydride sulfureux, plomb.

¹⁴⁷ En anglais : « Hazardous Air Pollutants » (HAP). Il existe 188 HAP en vertu du CAA. Voir : <http://www.epa.gov/ttn/atw/188polls.html>. Certains HAP ont été radiés de la liste originale, p.ex. le butan-2-one (147) et le 2-butoxyéthanol (149).

¹⁴⁸ En anglais : « High Risk Pollutant ». Il s'agit des 47 polluants listés dans le tableau 2 d'une publication du USEPA (148).

¹⁴⁹ En anglais : « Extremely Hazardous Substance » (EHS). Il existe plus de 300 EHS en vertu de la section 302 du « Emergency Planning and Community Right-to-Know Act » étasunien. Voir : http://yosemite.epa.gov/oswer/ceppoehs.nsf/EHS_Profile?openform.

¹⁵⁰ Les listes de substances « P », « F », « K » et « U » nécessaires pour le calcul de l'impact sur le sol sont issues de la réglementation étasunienne 40CFR261 (67), disponible en ligne : <http://ecfr.gpoaccess.gov>.

¹⁵¹ Les quatre propriétés sont définies respectivement dans 40CFR261.21, 40CFR261.22, 40CFR261.23 et 40CFR261.24, disponibles en ligne : <http://ecfr.gpoaccess.gov>.

¹⁵² Ces classes sont établies en vertu du chapitre VI du CAA. Voir : <http://www.epa.gov/ozone/title6/index.html>.

$$I_{env} = \frac{I_{eau} + I_{air} + I_{sol} + I_{ozone}}{3,5} \quad (20)$$

où :

- I_{eau} : impact aquatique de la substance
- I_{air} : impact atmosphérique de la substance
- I_{sol} : impact terrestre de la substance
- I_{ozone} : impact de la substance sur la couche d'ozone

AVI.2 Score pour la santé et la sécurité du travail

Le calcul du score pour l'impact d'une substance sur la santé et la sécurité du travail (I_{sst}) comporte trois scores : un score pour l'impact sur la santé, un autre score pour l'impact des voies d'exposition et un dernier score pour l'impact sur la sécurité du travail.

AVI.2.1 Score pour l'impact sur la santé

Le score pour l'impact sur la santé ($I_{santé}$) est la somme d'un score pour le caractère chronique du danger ($I_{chronique}$) et un deuxième score pour le caractère aigu du danger (I_{aigu}). Le caractère chronique du danger est déterminé en choisissant le pire des scores parmi le score pour l'impact toxique (I_{tox}) et le score pour l'impact cancérigène (I_{cancer}). Le score pour l'impact toxique est choisi en fonction de la VLE (8h) recommandée par l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) d'après le tableau 8.

Tableau 8

Score d'impact toxique en fonction de la valeur limite d'exposition professionnelle

TLV-TWA* (mg/m ³)	I_{tox} **
> 2 500	0,0
≤ 2 500 et > 250	1,0
≤ 250 et > 25	2,0
≤ 25 et > 2,5	3,0
≤ 2,5 et > 0,25	4,0
≤ 0,25	5,0

* Threshold Limit Value – Time-Weighted Average de l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists

** Score d'impact toxique

En l'absence d'une VLE de l'ACGIH, IRCHS utilise une VLE élaborée pour la substance étudiée à partir de la méthode de Whaley et coll. (161). Cette dernière repose sur des équations de régression, obtenues à partir des LOAEL¹⁵³ et des

¹⁵³ LOAEL = Lowest Observed Adverse Effect Level = la plus faible dose d'une substance pour laquelle un effet délétère est observé.

NOAEL¹⁵⁴ chroniques ou subchroniques par voie orale et par inhalation chez l'animal, utilisées pour la prédiction de la VLE. Les LOAEL et NOAEL sont obtenus de la banque de données IRIS¹⁵⁵. En l'absence de ces deux derniers paramètres, un LOAEL est obtenu par modélisation QSAR (158).

Le score I_{cancer} est choisi en fonction des classifications du USEPA et de l'ACGIH pour les cancérogènes, d'après le tableau 9.

Tableau 9
Score pour l'impact cancérogène en fonction des classifications du USEPA* et de l'ACGIH**

USEPA	ACGIH	I_{cancer} ^{***}
E	A5	0,0
D	A4	0,0
C	Sans objet	1,5
B2	A3	3,5
B1	A2	4,0
A	A1	5,0

* United States Environmental Protection Agency

** American Conference of Governmental Industrial Hygienists

*** Score d'impact cancérogène

Le score d'impact pour le caractère aigu du danger d'une substance (I_{aigu}) est assigné en se basant sur la VLE (TLV-STEL¹⁵⁶, 15 min) de l'ACGIH. Si cette valeur existe, un score de 0,5 est assigné. En l'absence d'une telle valeur, un score nul est assigné.

AVI.2.2 Score pour l'impact des voies d'exposition

Le score pour l'impact des voies d'exposition d'une substance (I_{expo}) est la somme de quatre scores : score de l'impact de la pression de vapeur (I_{pv}), score de l'absorption par voie orale (I_{oral}), score de l'absorption cutanée (I_{peau}) et score pour la pulvérulence (solides) ou l'habilité de la substance (liquides ou solutions) à former un brouillard (I_{pb}).

L' I_{pv} est établi par la pression de vapeur de la substance à 25 °C, d'après le tableau 10.

¹⁵⁴ NOAEL = No Observed Adverse Effect Level = la dose la plus élevée d'une substance pour laquelle aucun effet délétère n'est observé.

¹⁵⁵ Integrated Risk Information System : <http://www.epa.gov/iris/>

¹⁵⁶ Threshold Limit Value – Short-Term-Exposure-Limit

Tableau 10
Score d'impact de la pression de vapeur

Tension de vapeur (torr) [*]	I _{pv} ^{**}
< 0,076	0,0
≤ 0,076 et < 0,76	1,0
≤ 0,76 et < 7,6	2,0
≤ 7,6 et < 76	3,0
≤ 76 et < 760	4,0
≤ 760	5,0

* 760 torr = 760 mm Hg = 101 325 Pa = pression atmosphérique

** Score d'impact de la pression de vapeur

L'I_{oral} est basé sur la possibilité que la substance considérée soit absorbée par la bouche. Seul le plomb est actuellement coté comme une substance absorbable par cette voie, avec un score égal à 1,0.

L'I_{peau} est basé sur la possibilité que la substance soit effectivement absorbable par la peau. Si l'ACGIH attribue une notation « peau » pour la substance en question, le score assigné est égal à 0,5. L'absence d'une telle notation entraîne un score nul.

Le score d'impact pour la pulvéulence ou la capacité d'une substance à former un brouillard (I_{pb}) est déterminé d'après les règles énoncées dans le tableau 11 pour les solides et dans le tableau 12 pour les liquides.

Tableau 11
Règles pour l'assignation d'un score de pulvéulence (solides)

Catégorie	Critère	I _{pb} [*]
a	Point de fusion (PF) > 25 °C, on suppose qu'il s'agit d'un solide à la température et la pression standards (TPS ¹⁵⁷); pas de TLV de l'ACGIH ou de WEEL ¹⁵⁸ de l'AIHA ¹⁵⁹ pour la substance sous la forme de poussière	1,5
b	Présence d'une TLV de l'ACGIH ou d'un WEEL de l'AIHA pour la substance sous la forme de poussière	3,5
c	La substance peut être à la fois manipulée ou utilisée sous la forme d'un solide pulvérulent et d'une solution pulvérisée de ce solide, absence de TLV de l'ACGIH ou de WEEL de l'AIHA pour la substance sous la forme de poussière ou de	3,0

¹⁵⁷ En chimie la TPS signifie une température de 0 °C et une pression de 101,3 kPa alors qu'en hygiène industrielle, on parle plutôt de température et pression normales (TPN) où la température est de 25 °C et la pression est la même qu'à TPS (12).

¹⁵⁸ Workplace Environmental Exposure Level (4)

¹⁵⁹ American Industrial Hygiene Association

Catégorie	Critère	I _{pb} *
	brouillard, ou elle est utilisée dans une solution de placage et capable de générer un brouillard lorsqu'elle est chauffée ou agitée, un score combiné est assigné (voir la catégorie « c » pour les liquides)	
d	La substance a un PF près de 25 °C et elle peut exister sous la forme d'un solide ou d'un liquide à la température ambiante	2,0
e	Le solide est sur la liste des substances de Davis et coll. (41) uniquement sous la forme d'une solution ou est typiquement utilisé seulement en solution	1,5
f	Le solide a tendance à être présent dans les particules de fumée de combustion, particulièrement les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les polychlorodibenzodioxines et polychlorodibenzofuranes	1,5
g	Tous les types d'amiante friable	5,0

* Score d'impact pour la pulvéulence et la capacité de formation d'un brouillard

Tableau 12

Règles pour l'assignation d'un score pour la capacité d'une substance à former un brouillard (liquides)

Catégorie	Critère	I _{pb} *
a	Point de fusion (PF) < 25 °C, point d'ébullition (PE) > 25 °C, on suppose qu'il s'agit d'un liquide à la température et à la pression standard (TPS), on considère particulièrement les acides inorganiques liquides, l'acide acétique, les acides gras à courte chaîne ou les alcalis et les solutions alcalines susceptibles de former un brouillard lorsqu'agités mécaniquement, éclaboussés ou chauffés, sans TLV de l'ACGIH ou de WEEL de l'AIHA pour la substance sous la forme de brouillard. Cette catégorie inclut le chlorure d'hydrogène, le bromure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène, l'iodure d'hydrogène, l'ammoniac et le cyanure d'hydrogène qui, lorsqu'en solution aqueuse, sont connues respectivement sous les dénominations acide chlorhydrique, acide bromhydrique, acide fluorhydrique, acide iodhydrique, hydroxyde d'ammonium (ou ammoniaque) et acide cyanhydrique.	1,5
b	Existence d'une TLV de l'ACGIH ou d'un WEEL de l'AIHA pour cette substance sous la forme de brouillard	3,5
c	PF > 25 °C, on suppose que la substance est solide à TPS, aucune TLV de l'ACGIH ou de WEEL de l'AIHA pour la substance sous la forme de poussière, peut être manipulée, pulvérisée ou employée en solution, habituellement comme pesticide, herbicide ou dans des opérations de pulvérisation à la surface du sol (voir la catégorie « c » pour les solides)	1,5

* Score d'impact pour la pulvéulence et la capacité de formation d'un brouillard

On suppose qu'il s'agit d'un gaz dans le cas d'une substance dont le point d'ébullition est en deçà de 25 °C. En conséquence un score I_{pb} nul lui est assigné.

AVI.2.3 Score pour la sécurité du travail

Le score pour l'impact d'une substance sur la sécurité du travail ($I_{sécurité}$) est constitué par la somme des scores pour son inflammabilité, sa réactivité et sa corrosivité. Les scores pour l'inflammabilité et la réactivité sont les mêmes que ceux assignés dans la norme étasunienne NFPA 325 (99) : une assignation 0 de NFPA pour l'inflammabilité ou la réactivité donne un score d'impact d'inflammabilité ($I_{inflamm}$) ou de réactivité ($I_{réactiv}$) égal à 0,0; 1 donne 1,0; 2 donne 2,0; 3 donne 3,0 et 4 donne 4,0. Le score de l'impact pour la corrosivité (I_{corr}) est calqué sur la réglementation du ministère des transports étasunien (US DOT) 49CFR173.137¹⁶⁰ : l'absence de corrosivité implique un I_{corr} égal à 0,0; la classification US DOT III donne un I_{corr} égal à 2,0; la classification II donne 3,0 et la classification I donne 4,0. L' $I_{sécurité}$ est multiplié par un facteur de pondération égal à 2.

En résumé, le score I_{sst} est composé des trois éléments suivants :

$$I_{santé} = I_{chronique} + I_{aigu} = (I_{tox} \text{ ou } I_{cancer}) + I_{aigu}$$

$$I_{expo} = I_{pv} + I_{oral} + I_{peau} + I_{pb}$$

$$I_{sécurité} = I_{inflamm} + I_{réactiv} + I_{corr}$$

et

$$I_{sst} = 1,15 \{ [(I_{tox} \text{ ou } I_{cancer}) + I_{aigu}] \times [I_{pv} + I_{oral} + I_{peau} + I_{pb}] + 2[I_{inflamm} + I_{réactiv} + I_{corr}] \} \quad (21)$$

Le score I_{sst} est ainsi normalisé pour obtenir un maximum égal à 100.

Finalement, le score d'impact global est donné par l'équation suivante :

$$I_{global} = \frac{I_{env} + I_{sst}}{2} \quad (22)$$

¹⁶⁰ Voir : <http://ecfr.gpoaccess.gov>

Annexe VII : Catégories et critères de P2OASys

Cette annexe présente les catégories et critères de danger utilisés dans le tableur étasunien P2OASys (144).

Catégorie / Critère de danger	Unité
<i>1- Effets aigus chez l'humain</i>	
CL ₅₀ ¹⁶¹ inhalation	ppm
PEL ¹⁶² / TLV ¹⁶³	ppm
PEL / TLV (aérosols)	mg/m ³
DIVS ¹⁶⁴	mg/m ³
Irritation respiratoire	F/M/E ¹⁶⁵
DL ₅₀ ¹⁶⁶ orale	mg/Kg
Irritation cutanée	F/M/E
Absorption cutanée	F/M/E
DL ₅₀ cutanée	mg/Kg
Irritation oculaire	F/M/E
<i>2- Effets chroniques chez l'humain</i>	
Dose de référence ¹⁶⁷	mg/kg/j
Cancérogène	Classe CIRC ¹⁶⁸ ou USEPA ¹⁶⁹
Mutagène	F/M/E
Effets reprotoxiques	F/M/E
Neurotoxicité	F/M/E
Effets sur le développement	F/M/E
Sensibilisation ou maladie respiratoire	F/M/E
Autres effets chroniques sur les organes	F/M/E
<i>3- Dangers physiques</i>	
Chaleur	WBGT ¹⁷⁰ , °C

¹⁶¹ Concentration létale cinquante

¹⁶² Permissible Exposure Limit = valeurs limites d'exposition professionnelle à caractère légal aux États-Unis (29CFR1910 Subpart Z), voir : <http://ecfr.gpoaccess.gov/>

¹⁶³ Threshold Limit Value = recommandations de valeurs limites d'exposition professionnelle de l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists, voir : <http://www.acgih.org>

¹⁶⁴ Concentration entraînant un « Danger immédiat pour la vie ou la santé » (en anglais : « Immediately Dangerous for Life or Health »). Elles peuvent être obtenues en ligne : <http://www.cdc.gov/niosh/idlh/intrid4.html>

¹⁶⁵ Faible, moyen, élevé.

¹⁶⁶ Dose létale cinquante

¹⁶⁷ Pour une définition de la dose de référence (en anglais « reference dose » ou « RfD ») et les valeurs à saisir dans P2OASys, voir : <http://www.epa.gov/iris/>

¹⁶⁸ Centre international de recherche sur le cancer. Voir : <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>

¹⁶⁹ United States Environmental Protection Agency Guidelines for Carcinogen Risk Assessment (150).

Catégorie / Critère de danger	Unité
Bruit ¹⁷¹	dBA
Vibration ¹⁷²	m/s ²
Danger ergonomique	F/M/E
Danger psychosocial	F/M/E
<i>4- Dangers aquatiques</i>	
Critère de qualité de l'eau ¹⁷³	mg/L
CL ₅₀ dans l'eau	mg/L
NOAEC ¹⁷⁴ poisson	mg/L
DE ₅₀ ¹⁷⁵ plante	mg/L
Effets écologiques observés	F/M/E
<i>5- Persistance / bioaccumulation</i>	
Persistance	F/M/E
Demi-vie de demande biologique en oxygène	Jours
Demi-vie d'hydrolyse	Jours
Bioconcentration ¹⁷⁶	Log k _{oe}
Facteur de bioconcentration (FBC)	Sans unité ¹⁷⁷
<i>6- Dangers atmosphériques</i>	
Gaz à effet de serre	O/N ¹⁷⁸
Substance appauvrissant la couche d'ozone	Unités de PDO
Formation de pluie acide	O/N
NESHAP ¹⁷⁹	O/N
<i>7- Danger de mise au rebut</i>	
Décharge	F/M/E
Quantité rapportable ¹⁸⁰	lb
Incinération	F/M/E
Recyclage	F/M/E
<i>8- Danger chimique</i>	
Pression de vapeur	Torr

¹⁷⁰ Wet-bulb globe temperature = température mesurée à l'aide d'un thermomètre à globe mouillé pour l'évaluation de la contrainte thermique.

¹⁷¹ Pression sonore en décibel A

¹⁷² Intensité de la vibration en mètres par seconde carrée.

¹⁷³ Critères établis en vertu du « Clean Water Act » étasunien : Human Health Water Quality Criteria (HWQC). Voir : <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/humanhealth/15table-fs.htm>

¹⁷⁴ No Observed Adverse Effect Concentration = concentration sans effet délétère observé

¹⁷⁵ Dose effective cinquante = concentration aqueuse d'une substance causant plus de 5 % et moins de 50 % de réduction de croissance végétale.

¹⁷⁶ k_{oe} = rapport de la concentration de la substance dans l'octan-1-ol à celle dans l'eau à l'équilibre

¹⁷⁷ Le fichier Excel de P2OASys (version 2.0β) indique fautivement « kg/L ».

¹⁷⁸ Oui / Non

¹⁷⁹ National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, en vertu du « Clean Air Act » étasunien; voir : <http://www.epa.gov/ttn/atw/mactfnlalph.html>

¹⁸⁰ Quantité minimale d'un rejet accidentel d'une substance dans l'environnement entraînant une déclaration aux autorités étasuniennes en vertu du « Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act » (CERCLA). Voir 40CFR355 dans <http://ecfr.gpoaccess.gov>.

Catégorie / Critère de danger	Unité
Solubilité dans l'eau	mg/L
Densité relative ¹⁸¹	Sans unité
Inflammabilité ¹⁸²	0,1,2,3,4
Point d'éclair	°C
Réactivité ¹⁸³	0,1,2,3,4
pH	Entre 0 et 14
Corrosivité	F/M/E
Système à haute pression	F/M/E
Système à haute température	F/M/E
Potentiel de mélange dangereux	F/M/E
Seuil de détection olfactive	F/M/E
Composé organique volatil	F/M/E
<i>9- Utilisation d'énergie et de ressources</i>	
Ressource non renouvelable	F/M/E
Utilisation d'eau	F/M/E
Utilisation d'énergie	F/M/E
<i>10- Danger du produit</i>	
Effets en amont des substances utilisées (analyse du cycle de vie)	F/M/E
Danger pour le consommateur	F/M/E
Danger de mise au rebut	F/M/E
<i>11- Potentiel d'exposition</i>	
Potentiel d'exposition	F/M/E

¹⁸¹ Rapport de la masse d'une substance à la masse d'un volume égal d'eau à 4 °C.

¹⁸² Voir la norme 325 de la National Fire Protection Association (NFPA) (99).

¹⁸³ Selon la classe de réactivité du U.S. Department of Transportation (137).

Annexe VIII : Calcul de l'indice EHI

Cette annexe présente la façon de calculer l'indice canadien EHI (58).

L'indice EHI est défini par l'équation suivante :

$$\text{EHI} = s \cdot \text{SHI} + r \cdot \text{RHI} \quad (23)$$

où :

SHI : indice de danger cutané
RHI : indice de danger respiratoire
s et r : facteurs de pondération

SHI et RHI comportent chacun quatre dimensions : exposition, absorption, toxicité et réglementation.

$$\text{SHI} = w \cdot \text{Cs} + x \cdot \text{As} + y \cdot \text{Ts} + z \cdot \text{Rs} \quad (24)$$

où :

Cs : critère physicochimique cutané = $a \cdot \text{Pc} + b \cdot \text{Vps}$
avec : $\text{Pc} = 3 + \log_{10}(\text{octanol-eau})$
octanol-eau = coefficient de partage octanol-eau¹⁸⁴
 $\text{Vps}^{185} = 10 - (\text{P} \div 76)$
P = pression de vapeur en mm Hg

As : absorption cutanée (0 = aucune, 5 = possible, 10 = prouvée)

Ts : toxicité cutanée = $c \cdot \text{Si} + d \cdot \text{Sc} + e \cdot \text{De} + f \cdot \text{Ss}$
avec : Si = irritation cutanée (0 = aucune, 1 = possible, 2 = prouvée)
Sc = corrosion cutanée (0 = aucune, 2 = possible, 4 = prouvée)
De = Dermatite (0 = aucune, 1 = possible, 2 = prouvée)
Ss = Sensibilisation cutanée
(0 = aucune, 2 = possible, 4 = prouvée)

¹⁸⁴ Quotient de la concentration dans l'octan-1-ol et de celle dans l'eau, $P_{oe} = \frac{\square_{n\text{-octanol}}}{\square_{\text{eau}}}$ (105).

Attention : dans ses fiches de produits, le Service du répertoire toxicologique définit son « coefficient de partage eau/huile » comme étant l'inverse de ce qui précède : $P_{eo} = \frac{\square_{\text{eau}}}{\square_{n\text{-octanol}}}$

(57).

¹⁸⁵ Une erreur s'était glissée dans l'affiche présentée par Gagné et coll. (58) : on y indiquait $V_{ps} = \text{P} \div 76$ et $V_{pr} = 10 - (\text{P} \div 76)$ (Gagné, M., communication personnelle, 2007-06-08).

Rs : réglementation SIMDUT¹⁸⁶ = $g \cdot Wh + h \cdot At$

avec : Wh = 5 si SIMDUT = D2A

Wh = 4 si SIMDUT = D1A

Wh = 3 si SIMDUT = E

Wh = 2 si SIMDUT = D2B

Wh = 1 si SIMDUT = D1B

$At = 4 + \log_{10}(TWA-TLV)^{-1}$

TWA-TLV = time-weighted average threshold limit value (2)

w, x, y et z ainsi que a, b, c, d, e, f, g et h sont des facteurs de pondération, égaux à 1 par défaut.

$$RHI = w' \cdot Cr + x' \cdot Ar + y' \cdot Tr + z' \cdot Rr \quad (25)$$

où :

Cr : critère physicochimique respiratoire = $a' \cdot Pc + b' \cdot Vpr$

avec : $Vpr = P \div 76$ et Pc est le même que pour Cs

Ar : absorption respiratoire (0 = aucune, 5 = possible, 10 = prouvée)

Tr : toxicité respiratoire = $c' \cdot Ri + d' \cdot Rc + e' \cdot Cp + f' \cdot Rs$

avec : Ri = irritation des voies respiratoires

(0 = aucune, 1 = possible, 2 = prouvée)

Rc = corrosion des voies respiratoires

(0 = aucune, 2 = possible, 4 = prouvée)

Cp = pneumonie chimique (0 = aucune, 1 = possible, 2 = prouvée)

Rs = sensibilisation respiratoire

(0 = aucune, 2 = possible, 4 = prouvée)

Rr : réglementation SIMDUT = $g' \cdot Wh + h' \cdot At$

avec : Wh et At qui sont les même que pour Rs

w', x', y' et z' ainsi que a', b', c', d', e', f', g' et h' sont des facteurs de pondération, égaux à 1 par défaut.

Les cotes (aucune, possible, prouvée) pour As, Si, Sc, De, Ss, Wh, Ar, Ri, Rc, Cp sont obtenues à partir des fiches sur les solvants du Services du répertoire toxicologique¹⁸⁷. La classification SIMDUT (Wh) ainsi que la pression de vapeur (P) et le coefficient de partage octanol-eau sont obtenus de la même source.

¹⁸⁶ Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail (64).

¹⁸⁷ <http://www.reptox.csst.qc.ca/RechercheProduits.asp>

Annexe IX : Substances incluses dans SUBTEC

Cette annexe présente les divers solvants, polymères et autres substances contenus dans la base de données du logiciel danois SUBTEC (155).

Famille de liquides et gaz	Nombre
Hydrocarbures aliphatiques saturés (p.ex. butane, hexane, décane)	44
Hydrocarbures aliphatiques insaturés (p.ex. d-limonène, non-1-ène, 4-vinylcyclohexène)	44
Hydrocarbures aromatiques (p.ex. toluène, styrène, naphtalène)	56
Autres hydrocarbures cycliques (p.ex. <i>alpha</i> -pinène, cyclohexane, <i>d</i> -limonene)	33
Monoalcools aliphatiques et cycliques (p.ex. méthanol, cyclohexanol, alcool benzylique)	44
Polyols (p.ex. éthylène glycol, propylène glycol, hexylène glycol)	10
Acides et anhydrides aliphatiques et aromatiques (p.ex. acide formique, acide abiétique, anhydride phtalique)	17
Esters aliphatiques saturés (p.ex. acétate d'éthyle, acétate de vinyle, <i>gamma</i> -butyrolactone)	42
Esters aromatiques et aliphatiques insaturés (p.ex. phtalate de dibutyle, acrylate de méthyle, phtalate de di-2-éthylhexyle)	19
Aldéhydes et cétones (p.ex. formaldéhyde, acétone, isophorone)	36
Éthers, époxydes et peroxydes (p.ex. 1,4-dioxane, 1,2-époxybutane, oxyde d'éthylène)	31
Chlorures aliphatiques et aromatiques (p.ex. dichlorométhane, chlorure de benzyle, <i>trans</i> -1,2-dichloréthylène)	50
Composés organiques bromés, iodés ou fluorés (p.ex. 1-bromopropane, iodoforme, perfluorométhylcyclohexane)	22
Composés multihalogénés (p.ex. bromochlorométhane, pentafluorure de brome, 1,2-dibromo-3-chloropropane)	17
Amines et imines aliphatiques et aromatiques (p.ex. N,N-diéthylamine, 1-méthylpyrrolidine, 1H-pyrrole)	67
Nitriles, composés nitrés et isocyanates (p.ex. acétonitrile, 2-nitropropane, diisocyanate de toluène)	39
Composés à fonction multiple (p.ex. éthers de glycol, lactate d'éthyle, 2-aminoéthanol)	112
Composés inorganiques et organiques (p.ex. plomb tétraéthyle, diméthylsulfoxyde, orthosilicate de tétraéthyle)	24
Composés inorganiques (p.ex. ammoniac, arsine, disulfure de carbone)	66
Mélanges complexes (p.ex. coupes pétrolières)	41
Composés divers (p.ex. thiophène, nitrate de propyle, sulfure de diméthyle)	29
<i>Nombre total de liquides et gaz :</i>	843

Famille de polymères	Nombre
Acrylates (p.ex. polyacrylamide)	13
Copolymères (p.ex. polybutyral vinylique)	2
Polymères cellulosiques (p.ex. acétate de cellulose)	6
Méthacrylates (p.ex. poly(méthylméthacrylate))	18
Époxy (p.ex. éther diglycidique du 1,4-butanol)	5
Alkydes (p.ex. pentaérythritol ¹⁸⁸)	21
Polymères naturels (p.ex. résine coumarone-indène)	2
Polymère phénolique (phénol-formaldéhyde)	1
Polyamides (p.ex. poly(acide aminohexanoïque))	18
Polyesters (p.ex. poly(acide glycolique))	18
Polyoléfines (p.ex. polyéthylène)	18
Polyuréthanes (p.ex. diisocyanate d'hexaméthylène)	2
Polymères vinyliques (p.ex. poly(acétate de vinyle))	25
Polyéthers (p.ex. poly(oxyde d'éthylène))	19
Caoutchouc et élastomères (p.ex. polychloroprènes)	7
Polymères divers (p.ex. mélamine-formaldéhyde)	23
	<i>Nombre total de polymères :</i>
	198
	TOTAL :
	1041

¹⁸⁸ Un alkyde est un polymère formé par la réaction chimique entre un polyol, un diacide et un acide gras (162). L'exemple extrait de SUBTEC n'est donc pas strictement un alkyde mais un polyol qui entre dans la synthèse d'un alkyde.

Annexe X : Calcul des indices dans PARIS II

Cette annexe présente les équations permettant le calcul des indices environnemental et air générés par le logiciel étasunien PARIS II (88,165,166).

AVIII.1 Indice environnemental

L'indice environnemental est une mesure combinée de l'impact potentiel relatif d'une substance ou d'un mélange sur la santé humaine et l'environnement :

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^8 \alpha_j \bar{\varphi}_{ij} \quad (26)$$

où :

Ψ_i : indice environnemental de la substance i en unité d'impact environnemental potentiel (IEP) par kilogramme de substance

α_j : facteur de pondération sans unité, assigné par l'utilisateur pour l'impact environnemental j

$\bar{\varphi}_{ij}$: score d'impact normalisé pour la substance i en IEP par kg de substance i pour la catégorie d'impact j

j (1 à 8) : les huit catégories d'impacts suivants : toxicité humaine par ingestion (THI), toxicité humaine par exposition respiratoire ou cutanée (THRC), écotoxicité aquatique (EA), écotoxicité terrestre (ET), potentiel de formation d'ozone troposphérique (PFO), potentiel d'acidification (PA), potentiel de destruction de la couche d'ozone stratosphérique (PDO), potentiel de réchauffement global (PRG).

L'utilisateur de PARIS II choisit d'assigner les facteurs α de 1 à 10 en fonction de la situation concrète du procédé à l'étude. Dans le cas d'un procédé de nettoyage où tout le solvant organique s'évapore dans une usine éloignée des plans d'eau, l'utilisateur peut par exemple décider d'assigner un facteur de pondération α faible ou même nul pour l'écotoxicité aquatique et un facteur de pondération α élevé pour l'oxydation photochimique.

Le score d'impact normalisé ($\bar{\varphi}_{ij}$) est obtenu par l'équation suivante :

$$\bar{\varphi}_{ij} = \frac{(\text{score})_{ij}}{\langle (\text{score})_{ij} \rangle_j} \quad (27)$$

où :

$(score)_{ij}$: la valeur pour la substance i sur une échelle arbitraire pour la catégorie d'impact j

$\langle (score)_{ij} \rangle_j$: la moyenne arithmétique des valeurs pour toutes les substances¹⁸⁹ pour la catégorie d'impact j

Les valeurs pour les scores des huit catégories d'impact sont déterminées comme suit (165) :

1) Toxicité humaine par ingestion (THI)

$$(score)_{i,THI} = \frac{1}{(DL_{50})_i} \quad (28)$$

où :

$(score)_{i,THI}$: score de la substance i pour l'impact THI

DL_{50} : dose létale cinquante en mg/kg par voie orale chez le rat

2) Toxicité humaine par exposition respiratoire ou cutanée (THRC)

$$(score)_{i,THRC} = \frac{1}{TWA - TLV} \quad (29)$$

où :

$(score)_{i,THE}$: score de la substance i pour l'impact THRC

TWA-TLV : Time-Weighted Average – Threshold Limit Value = moyenne pondérée dans le temps (8h) de la VLE en mg/m^3 de l'ACGIH¹⁹⁰, du National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH¹⁹¹) ou de l'Occupational Safety and Health Administration (OSHA¹⁹²).

¹⁸⁹ Les substances incluses dans la base de données de PARIS II comprend les 1685 substances de la base de données DIPPR (72).

¹⁹⁰ <http://www.acgih.org>

¹⁹¹ Recommended Exposure Limits (RELs) : <http://www.cdc.gov/niosh/92-100.html>

¹⁹² Permissible Exposure Limits (PELs) : <http://www.osha.gov/SLTC/pel/>

3) Écotoxicité aquatique (EA)

$$(\text{score})_{i,EA} = \frac{1}{(CL_{50})_i} \quad (30)$$

où :

$(\text{score})_{i,EA}$: score de la substance i pour l'impact EA

$(CL_{50})_i$: concentration létale cinquante en mg/L pour la tête-de-boule, un vertébré d'eau douce

4) Écotoxicité terrestre (ET)

L'équation employée pour déterminer le score pour la THI est également utilisée pour estimer celui de l'ET.

En l'absence de données issues de la littérature pour les DL_{50} et les CL_{50} , Young et Cabezas indiquent qu'elles sont estimées par des « méthodes moléculaires » (165). La méthode pour estimer la CL_{50} est celle de Martin et Young (96) alors que celle pour déterminer la DL_{50} n'a pas été publiée¹⁹³. Les auteurs n'indiquent pas la voie à suivre en l'absence¹⁹⁴ d'une VLE de l'ACGIH, du NIOSH ou d'OSHA pour déterminer la THRC (165).

Les données utilisées par Young et Cabezas pour déterminer les scores pour les impacts environnementaux locaux (PFO et PA) et globaux (PDO et PRG) ont été obtenues de la littérature (165) : les valeurs de Heijungs et coll. (73,74) ont été utilisées directement dans l'équation 27.

5) Potentiel de formation d'ozone troposphérique (PFO)

Le potentiel de formation d'ozone troposphérique¹⁹⁵ d'une substance est défini par le rapport entre le changement dans la concentration d'ozone produit par

¹⁹³ Les DL_{50} manquantes ont été estimées en utilisant une technique faisant appel à la moyenne de valeurs publiées. Les produits chimiques avec des valeurs expérimentales de DL_{50} ont été groupés par fonction chimique. Les composés possédant plusieurs fonctions chimiques ont été groupés avec d'autres produits possédant les mêmes fonctions chimiques. Par exemple, pour estimer la DL_{50} de l'acide n-pentanoïque, la moyenne des DL_{50} en mole/kg des substances possédant une chaîne hydrocarbonée saturée, associée uniquement à une fonction acide carboxylique, a été utilisée. Cette moyenne a ensuite été transformée en DL_{50} en mg/kg en utilisant la masse molaire (Douglas Young, USEPA, communication personnelle, 2007-12-17).

¹⁹⁴ Le texte du menu d'aide du logiciel PARIS II indique qu'en l'absence d'une TLV pour les six cancérigènes suivants, une TLV égale à un centième de celle du béryllium de l'ACGIH pour l'année 1999 (Be : 0,002 mg/m³) a été assignée (141) : benzidine, éthylèneimine, 4-aminobiphényle, oxyde de bis(chlorométhyle), oxyde de chlorométhyle et de méthyle, β -propiolactone. Remarque : une TLV = 0,001 mg/m³ pour l'oxyde de bis(chlorométhyle) existe depuis 1979!

¹⁹⁵ Le PFO est une estimation de la capacité d'une substance à contribuer au smog photochimique. Ce dernier est le résultat de réactions entre les oxydes d'azote (NO_x), les

l'émission de la substance et le changement de la concentration d'ozone produit par une émission équivalente d'éthylène :

$$PFO = \frac{a_i / b_i}{a_{C_2H_2} / b_{C_2H_2}} \quad (31)$$

où :

a_i : le changement dans la concentration d'ozone causé par l'émission de la substance i

b_i : l'émission intégrée de la substance i pour une durée donnée

Les valeurs a et b correspondantes pour l'éthylène sont placées au dénominateur de l'équation précédente.

6) Potentiel d'acidification (PA)

Le potentiel d'acidification est une estimation de la capacité d'une substance à générer de la pluie acide. Il est défini par le rapport entre le nombre d'ions hydrogène équivalent (H^+) généré par unité de masse de substance et le nombre d'ions hydrogène équivalent généré par unité de masse de dioxyde de soufre (SO_2) :

$$PA = \frac{v_i / M_i}{v_{SO_2} / M_{SO_2}} \quad (32)$$

où :

v_i : nombre de H^+ équivalent généré par la substance i

M_i : masse de substance i

v_{SO_2} : nombre de H^+ équivalent généré par le SO_2

M_{SO_2} : masse de SO_2

7) Potentiel de destruction de la couche d'ozone stratosphérique (PDO)

Le potentiel de destruction de la couche d'ozone stratosphérique d'une substance donnée est défini par le rapport entre le taux de dissociation de

composés organiques volatils et la radiation ultraviolette. Le terme français « fumard » (fumée + brouillard) a été proposé par Villeneuve pour remplacer l'anglicisme « smog » (smoke + fog) (154).

l'ozone¹⁹⁶ (O_3) à l'équilibre dû à l'émission annuelle dans l'atmosphère d'une quantité donnée de substance et le taux de dissociation produit par une quantité équivalente de trichlorofluorométhane (CFC-11) :

$$PDO_i = \frac{\delta[O_3]_i}{\delta[O_3]_{CFC-11}} \quad (33)$$

où :

$\delta[O_3]_i$: le changement dans la colonne d'ozone¹⁹⁷ à l'équilibre, dû à l'émission annuelle de substance i

$\delta[O_3]_{CFC-11}$: le changement dans la colonne d'ozone à l'équilibre, dû à l'émission annuelle de CFC-11

8) Potentiel de réchauffement global (PRG)

Le potentiel de réchauffement global d'une substance est le rapport entre le degré d'absorption de radiation de chaleur lors du dégagement instantané de 1 kg de substance et une émission équivalente de dioxyde de carbone (CO_2), intégré dans le temps :

$$PRG = \frac{\int_0^T a_i c_i(t) dt}{\int_0^T a_{CO_2} c_{CO_2}(t) dt} \quad (34)$$

où :

a_i : absorption de radiation de chaleur par unité de concentration de la substance gazeuse i

$c_i(t)$: concentration de la substance gazeuse i au temps t après son dégagement

T : nombre d'années sur laquelle l'intégration est effectuée

Les valeurs a et c correspondantes pour le CO_2 sont placées au dénominateur de l'équation précédente.

PARIS II calcule un indice environnemental pour les mélanges en pondérant par les fractions massiques des substances en présence :

¹⁹⁶ Pour former de l'oxygène moléculaire (O_2).

¹⁹⁷ Hauteur de la totalité de l'ozone séparé et purifié que contient une colonne atmosphérique à pression et à température normales (123).

$$\Psi_m = \sum_i W_i \Psi_i \quad (35)$$

où :

Ψ_m : impact environnemental du mélange m

W_i : fraction massique de la substance i dans le mélange

AVIII.2 Indice air

L'indice air est une mesure relative globale de l'impact potentiel d'un solvant ou d'un mélange de solvants sur la santé humaine et l'environnement en raison de sa présence dans l'air (166) :

$$\Psi_i^{air} = \frac{P_i^v \Psi_i}{P} \quad (36)$$

où :

Ψ_i^{air} : indice air pour la substance i

P_i^v : pression de vapeur de la substance i

P : pression à laquelle le solvant est utilisé

Le rapport de ces deux pressions correspond à la fugacité de la substance i dans le liquide. La fugacité donne une estimation de la tendance d'une substance à s'évaporer.

L'indice air pour les mélanges (Ψ_m^{air}) est donné par la formule suivante :

$$\Psi_m^{air} = \frac{\sum_i x_i \gamma_i P_i^v \Psi_i M_i}{P \sum_i x_i M_i} \quad (37)$$

où :

x_i : fraction molaire de la substance i

γ_i : coefficient d'activité UNIFAC de la substance i

P_i^v : pression de vapeur de la substance i

Ψ_i : indice environnemental de la substance i

M_i : masse moléculaire de la substance i

P : pression de vapeur à laquelle le solvant est utilisé

L'équation 37 peut également être exprimée de la façon équivalente¹⁹⁸ suivante (72) :

$$\Psi_m^{air} = \sum_{i=1}^n W_i \Psi_i^{air} \quad (38)$$

où :

W_i : fraction massique de la substance i

¹⁹⁸ Une démonstration mathématique de cette équivalence est disponible auprès des auteurs de cette monographie.

Annexe XI : Calcul des indices du système Rowan

Cette annexe présente les équations destinées au calcul des indices du tableau étatsunien « Rowan Solvent Selection Table » (130).

Pour contourner la difficulté liée à la présence d'unités différentes pour les douze paramètres considérés, les auteurs les ont normalisés afin d'obtenir des données allant de 0 à 1 sur une échelle sans dimension. Ainsi, Slater et Savelski définissent les paramètres normalisés suivants :

Lorsque x_i augmente en fonction du degré de verdeur, alors

$$M_i = 1 - \frac{\log_{x_{\max}} x_i - \log_{x_{\max}} x_{\min}}{\log_{x_{\max}} x_{\max} - \log_{x_{\max}} x_{\min}} \quad (39)$$

et lorsque x_i décroît si le degré de verdeur augmente, alors

$$M_i = \frac{\log_{x_{\max}} x_i - \log_{x_{\max}} x_{\min}}{\log_{x_{\max}} x_{\max} - \log_{x_{\max}} x_{\min}} \quad (40)$$

où :

x_{\min} : la valeur minimale pour tous les solvants dans la base de données (tableur) pour le paramètre M

x_{\max} : la valeur maximale pour tous les solvants dans la base de données (tableur) pour le paramètre M

x_i : la valeur du paramètre environnemental ou sanitaire pour le solvant i

Slater et Savelski proposent en premier le calcul d'un indice global de solvant (IGS) :

$$IGS_{\text{solvant}} = \sum_{i=1}^n \alpha_i M_i \quad (41)$$

où :

α_i : facteur de pondération pour M_i

M_i : paramètre sanitaire ou environnemental normalisé pour le solvant i (M_{TLV} , $M_{\text{Ingestion}}$, $M_{\text{Biodég}}$, M_{Aqua} , M_{Cancer} , $M_{\text{Demi-vie}}$, M_{O_3} , M_{PRG} , M_{Smog} , M_{Acide} , M_{Sol} , M_{FBC})

Les facteurs de pondération α_i dans l'équation 41 sont définis par l'utilisateur en fonction de la situation concrète à l'étude. De cette façon, il est possible d'assigner des facteurs de pondération plus élevés aux paramètres de toxicité par inhalation et par ingestion ainsi que pour la cancérogénicité dans les cas où les facteurs liés à la santé au travail sont jugés plus importants que ceux liés à l'environnement extérieur.

L'indice IGS_{solvant} est lui-même ensuite normalisé sur une échelle allant de 0 à 10 en utilisant l'équation suivante :

$$IGS_{10,\text{solvant}} = \frac{y - y_{\min}}{y_{\max} - y_{\min}} \cdot 10 \quad (42)$$

où : $y = IGS_{\text{solvant}}$

y_{\max} : la valeur maximale d' IGS_{solvant} pour tous les solvants de la base de données

y_{\min} : la valeur minimale d' IGS_{solvant} pour tous les solvants de la base de données

Cette valeur peut être multipliée par la masse de solvant utilisé dans le procédé afin de générer un indice pondéré de verdeur du solvant en question :

$$\text{Indice pondéré de verdeur de solvant} = (IGS_{10,\text{solvant}}) \cdot (\text{Masse}_{\text{solvant}}) \quad (43)$$

Les valeurs pour tous les solvants sont finalement additionnées pour obtenir un score global pour le procédé :

Indice de verdeur totale du procédé =

$$\sum_{i=1}^n \text{Indice pondéré de verdeur de solvant}_i \quad (44)$$