

Nathalie Palmade-Le Dantec, André Picot

La prévention du risque : le remplacement des solvants les plus toxiques par des solvants moins toxiques

Comment se protéger des effets toxiques des solvants organiques ? Avant tout par la connaissance des produits. Elle permet l'organisation de la prévention, d'adapter les protections individuelles et collectives et trouver des solutions de remplacement des solvants les plus toxiques par des solvants moins toxiques. Cette communication se proposera de présenter un travail mené pendant de nombreuses années, sous la direction d'André Picot, dont l'objectif était de proposer aux conservateurs-restaurateurs des solvants de remplacement aux solvants les plus toxiques couramment utilisés.

Nathalie PALMADE-LE DANTEC est conservateur-restaurateur de peintures de chevalet et consultante en conservation préventive. Elle mène des travaux de recherche en toxicologie depuis 1992 (première publication sur la toxicité à la commission hygiène et sécurité de l'Institut Pasteur, sous la direction d'Henri Michaud, 1992 ; allocation d'études et de recherche sur le remplacement des solvants les plus toxiques au CNRS, sous la direction d'André Picot, 1993-1997) et a organisé et participé à plusieurs projets de formation et de prévention (journée sur la toxicologie dans le cadre de la formation permanente de l'ARAAFU, 1993 ; intervention au colloque « De la prévention des risques et du bon usage des produits et matériaux en restauration du patrimoine », Gembloux, 1998). Elle enseigne aujourd'hui dans ce domaine en formation initiale au département des restaurateurs à l'INP, où elle est depuis 2005 adjointe à la direction des études, chargée de la formation permanente.

Publications dans ce domaine :

- Nathalie Palmade-Le Dantec, « Toxicité, exemple de solvants utilisés en conservation-restauration », *Conservation-restauration des Biens Culturels*, n°5, 1993, p.50-55.

- Nathalie Palmade-Le Dantec, « Solvants : des fiches de sécurité pour une meilleure utilisation », *Conservation-restauration des Biens Culturels*, n°7, 1995, p.9-14.

nathalie.ledantec@inp.fr

<http://www.inp.fr/>

André PICOT est ingénieur chimiste et toxicochimiste. Directeur de recherche honoraire à l'Institut de Chimie des Substances naturelles du CNRS, il a créé et dirigé (1989-2001) l'Unité de Prévention du Risque chimique du CNRS et préside l'Association Toxicologie-Chimie. Il a codirigé l'enseignement de toxicologie au Conservatoire national des Arts et Métiers de Paris (1984-2004) et le poursuit à l'ATC. Expert honoraire auprès des Agences françaises de Sécurité Sanitaire (AFSSA, AFSSET), il a travaillé en tant qu'expert français auprès de l'Union européenne pour la fixation des normes des produits chimiques en milieu de travail (commission SCOEL, 1995-2007).

andre.picot@gmail.com

<http://atctoxicologie.free.fr>

Mots-clés : formation ; hygiène ; information ; protection collective ; protection individuelle ; risques chimiques

Introduction : historique de la recherche

En 1992, Gérard Michaud, alors chargé de l'hygiène et de la sécurité à l'Institut Pasteur de Paris, offre son aide pour la publication d'un premier article de sensibilisation, destiné aux professionnels de la conservation-restauration, concernant les effets toxiques des solvants organiques.

En 1993, l'obtention d'une allocation d'étude et de recherche décernée par la DAP (Direction des arts plastiques) a permis d'approfondir et de développer cette première approche qui s'est poursuivie jusqu'en 1998 sous la direction d'André Picot qui était alors directeur de l'Unité UPS 831 (Prévention du risque chimique) au CNRS (Gyf-sur-Yvette, Essonne).

Depuis, les échanges et travaux se poursuivent grâce à l'enthousiasme, à la générosité et au dynamisme d'André Picot. Ces travaux ont donné lieu à des publications et un long travail de sensibilisation des professionnels et des étudiants, notamment par les actions de formation de l'Inp, qui ont permis aujourd'hui d'inscrire cette démarche dans nos pratiques de la conservation-restauration.

1. PEUT-ON REMPLACER UN SOLVANT PAR UN AUTRE ?

Remplacer un solvant habituellement utilisé dans la profession par un autre se heurte à de nombreuses réticences de la part des professionnels. Les deux principaux arguments d'opposition sont d'une part que l'on ne connaît pas l'effet sur les œuvres des solvants de remplacement qui peuvent être proposés et d'autre part que l'on n'a pas l'habitude de s'en servir.

Avant d'entrer plus en détail dans les données physico-chimiques qui permettent de comparer la pénétration et la volatilité d'un solvant dans un corps poreux, puis d'aborder les domaines de solubilisation, nous pouvons faire remarquer que :

- au sein d'une même famille, les solvants habituellement utilisés ont été sélectionnés de façon empirique, c'est-à-dire sans test ni validation scientifique ;
- lorsqu'on regarde les « recettes » élaborées par les conservateurs-restaurateurs dans différents pays, on constate que les solvants cités sont des solvants de proximité, faciles à obtenir. Ainsi, l'alcool choisi en Belgique sera de préférence le méthanol, provenant de la distillation du bois ; aux États-Unis ce sera du méthanol puis de l'isopropanol (produit de la pétrochimie utilisé en solvant de remplacement aux USA) et en France, grand producteur de betterave sucrière et de canne à sucre, ce sera de l'éthanol ;
- le benzène, couramment utilisé dans les ateliers jusqu'au XX^{ème} siècle, a bien dû être remplacé par le toluène lorsqu'il a été interdit. Cette substitution d'un solvant très toxique pour l'Homme par un solvant non cancérigène n'a pas posé de problème pour les usagers ni, a priori, pour les œuvres.

A. PENETRATION ET VOLATILITE D'UN SOLVANT

Les données physico-chimiques qui permettent de comparer la **pénétration d'un solvant dans un corps poreux** sont :

- l'évaporation,
- la quantité de solvant qui va pénétrer,
- le temps qu'il va mettre pour en sortir, après pénétration (temps de rétention).

Pour avoir des chances d'être « volatil » le solvant doit présenter à la fois :

- une pression de vapeur saturante élevée,
- un bas point d'ébullition,
- une faible chaleur latente de vaporisation.

Ces valeurs sont effectivement variables à l'intérieur d'une même famille mais leurs différences ne justifient certainement pas d'éviter un solvant moins toxique à la place d'un solvant dangereux pour l'Homme et sa descendance.

Deux autres paramètres peuvent utilement contribuer à prévoir le pouvoir de pénétration d'un solvant dans un corps poreux : il s'agit de la **tension superficielle** et de la **viscosité**. La pénétration d'un solvant sera plus importante, si la tension superficielle est élevée et sa viscosité basse.

Les études expérimentales de Michèle Dauchot-Dehon, Elizabeth H. Jones, Liliane Masschelein Kleiner et J. Denejer¹ concernant l'évaporation et la rétention de solvants organiques dans un film de peinture ont permis d'obtenir des données comparatives concernant les quantités et les temps de rétention des solvants étudiés. Ils ont ainsi obtenu un **classement des solvants par famille** (fig. 1) :

| | |
|------------------|---|
| Décapants | Très pénétrants - rétention élevée et longue : <i>térébenthine, glycols, diacétone-alcool, formamide, butylamine, DMF...</i> |
| Moyens | Pénétrants moyens - rétention moyenne : <i>cétones, alcools, esters, eau...</i> |
| Mobiles | Très pénétrants - rétention faible et courte : <i>dérivés halogénés, hydrocarbures aromatiques</i> |
| Volatils | Peu pénétrants - rétention faible et courte : <i>hydrocarbures saturés, éthers-oxydes de faible poids moléculaire</i> |

Fig. 1 - Classification des solvants en fonction de la pénétration et du temps de rétention dans un film de peinture, d'après les travaux de Dauchot-Dehon, Jones, Masschelein Kleiner et Denejer

B. LE TRIANGLE DE SOLUBILITE

La pénétration d'un solvant et le temps de rétention n'informe en rien sur le type d'action qu'il aura sur le substrat.

1 Michèle DAUCHOT-DEHON, « Les effets de solvants sur les couches picturales. 1. Alcools et acétone », *Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique*, n° XIV, 1973/74, p.89-104.
Elizabeth H. JONES, « The effect of aging and re-forming on the ease of solubility of certain resins », *Recent Advances in conservation*, Londres, 1963, p.79-83.
Liliane MASSCHELEIN-KLEINER, J. DENEYER, *Contribution à l'étude des solvants utilisés en conservation*, ICOM Committee for Conservation 6th Triennial meeting, Ottawa, 1981.
Liliane MASSCHELEIN-KLEINER, *Les solvants*, Bruxelles, Institut Royal du Patrimoine Artistique, 1994.

Les travaux de Joel H. Hildebrand, Robert L. Scott, James D. Crowley, G.S. Teague, Jack W. Lowe, Charles M. Hansens et Jean P. Teas² ont contribué à définir un triangle de solubilité, appelé *diagramme de Teas* (fig. 2), qui permet de vérifier l'emplacement du solvant par rapport au domaine de solubilité d'un polymère. Pour avancer dans notre démarche, ce diagramme permet également de placer un solvant par rapport à un autre et de vérifier ainsi le pouvoir solvant des uns par rapport aux autres.

Remarquons encore une fois que les solvants se regroupent majoritairement par famille tout en ayant des emplacements spécifiques. Par exemple, du fait de la lipophilie moins importante d'un groupement méthyle-CH₃ par rapport à un groupement éthyle-CH₂-CH₃, l'acétone est plus polaire que la méthyléthylcétone. Ainsi, par mélange, s'il était vraiment nécessaire de le faire, il est toujours possible de rectifier la solubilité du solvant de remplacement afin de retrouver le pouvoir solvant de celui que l'on veut remplacer.

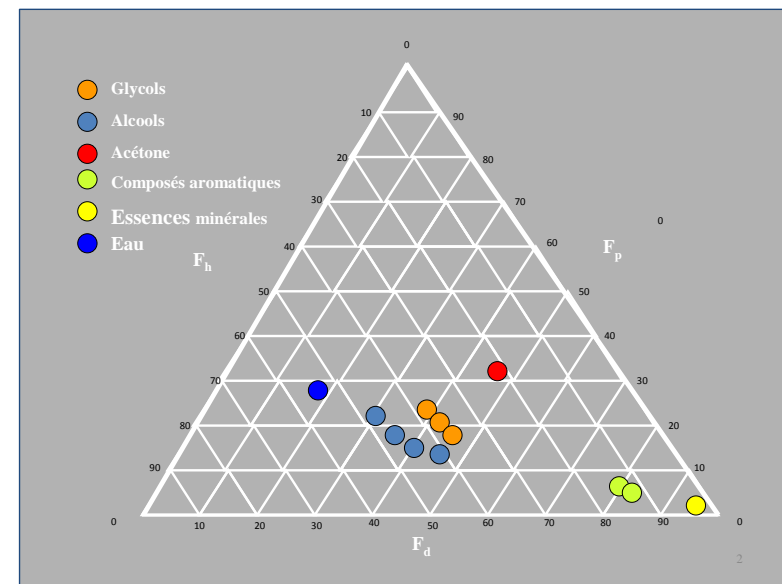


Fig. 2 - Diagramme de Teas : emplacement des familles de solvants © Nathalie Le Dantec

2 Joel H. HILDEBRAND, Robert L. SCOTT, *The solubility of non-electrolytes*, New York, Reinhold, 1950.
James D. CROWLEY, G.S. TEAGUE, Jack W. LOWE, « A three dimensional approach to solubility », *Journal of Paint Technology*, 38, 1966, p.269-280.
Charles M. HANSEN, « The three dimensional solubility parameter, key to paint component affinities », *Journal of Paint Technology*, 39, 1967, p.104-117.
Jean P. TEAS, « Graphic analysis of resin solubilities », *Journal of Paint Technology*, 40, 1968, p.19-25.

2. COMPARAISON DE LA TOXICITÉ DES SOLVANTS ORGANIQUES PAR FAMILLE

A. EFFETS NOCIFS POUR LA SANTE DE L'HOMME

Aucun solvant n'est inoffensif et certains solvants très toxiques doivent être évités. Beaucoup de solvants organiques ont été reconnus comme susceptibles de provoquer des maladies professionnelles et apparaissent au tableau des maladies n° 84 des maladies professionnelles du régime général³. Les femmes enceintes sont particulièrement vulnérables car la plupart de ces solvants franchissent la barrière placentaire.

Le pouvoir toxique des solvants se manifeste en général par une atteinte neurologique centrale et parfois périphérique, des atteintes muco-cutanées, des atteintes de la reproduction et des glandes endocrines, des troubles digestifs, hépatiques, rénaux, etc. Certains peuvent provoquer des transformations du patrimoine génétique (effets mutagène et cancérigène) ainsi que des atteintes du système reproducteur (perturbation de la reproduction et atteinte de la descendance). Aujourd'hui, ces dernières molécules, dites **CMR (cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques)** sont unanimement reconnues comme étant responsables de problèmes graves de santé. Elles **doivent être éliminées de façon prioritaire pour être remplacées par des solvants de toxicité plus faible.**

B. MOYENS D'INFORMATION

Les connaissances sont évolutives et lentes dans ce domaine.

La principale source d'information, encore à ce jour et malgré les tentatives de méthodes de substitution, reste **l'expérimentation animale**. Cette source d'information n'est qu'indicative car l'extrapolation de l'intoxication animale à l'Homme est contestable et contestée. Pour qu'un produit chimique soit avéré « toxique pour l'Homme », il faut que cela soit prouvé scientifiquement.

Rares sont heureusement les **études épidémiologiques** et lorsque des cas de travailleurs exposés aux solvants se présentent, les résultats sont rarement exploitables dans la mesure où il faudrait qu'ils n'aient été exposé qu'au seul produit chimique concerné (pas d'alcool, pas de cigarette, pas de médicaments ou d'autres perturbateurs chimiques comme par exemple la pilule contraceptive).

La **toxicochimie**, discipline qui se situe à l'interface de la chimie et de la biologie, est la science qui étudie les mécanismes moléculaires des effets néfastes des produits chimiques sur la santé des êtres vivants. En apportant une explication au processus d'intoxication, elle peut ainsi aider à prédire le devenir d'un xénobiotique (substance étrangère à l'organisme) dans le corps. Son développement devrait grandement améliorer nos connaissances en ce domaine.

³ Le site de l'INRS contient de nombreuses informations sur les risques professionnels et notamment un *Guide des maladies professionnelles* (accès aux tableaux du régime général et du régime agricole de la Sécurité sociale, avec commentaires : <http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/mp.html>).

Le **programme REACH** (acronyme anglais d'enregistrement, évaluation et autorisation des substances chimiques) est aussi une grande avancée dans ce domaine. Malheureusement, le calendrier fixé pour ce programme n'est pas tenu, entre autres parce que nous manquons cruellement d'experts, toxicologues et toxicochimistes, particulièrement en France.

Si nous manquons d'experts pour évaluer les produits chimiques nous en manquons également pour transmettre l'information (fiches toxicologiques, banques de données...). La mise en application de ces évolutions par la législation, soit la réglementation concernant les limites d'exposition, est encore plus lente et les normes actuelles sont souvent en retard par rapport aux connaissances scientifiques. Ainsi, les valeurs limites réglementaires sont indicatives : elles constituent un outil d'aide à l'évaluation des risques mais doivent être complétées par d'autres sources (au moins deux).

Pour s'informer, il ne faut pas oublier de consulter une **bibliographie actualisée**, car elle indique le niveau de connaissance sur un produit donné, de regarder la date d'édition des fiches que l'on consulte et de toujours recouper par une autre source les données proposées.

Il est ainsi impératif de toujours rester en alerte et de consulter régulièrement les sources d'information car les valeurs évoluent, par exemple, les directives européennes ont fait passer en 2008 la VME (valeur moyenne d'exposition) du Toluène de 150 ppm/m³ à 50. Ce solvant devrait d'ailleurs être bientôt interdit car il est avéré toxique pour la reproduction (foetotoxique).

Enfin, il ne faut pas oublier que « solvant moins toxique » ne veut pas dire « non toxique ».

C. TOXICITE DES SOLVANTS ORGANIQUES PAR FAMILLE

a. Les Hydrocarbures saturés

| | |
|---|--|
| Hexane Inflammable | Très toxique, puissantes propriétés neurotoxiques périphériques (polynévrite) et certainement centrales (maladie de Parkinson) |
| Isooctane Inflammable | Moins toxique mais doutes sur la toxicité rénale non négligeable chez le rat mâle |
| Pentane Très inflammable | Peu toxique mais très inflammable et forme un mélange très explosif avec l'air |
| Cyclohexane Très inflammable | Bon solvant de remplacement de l'Hexane mais cristallise dès 0°C (ajouter 5% de Méthylcyclohexane pour augmenter son point de fusion) |
| Heptane Inflammable | Peu toxique. Excellent solvant de remplacement de l'Hexane , s'il est exempt d'impuretés comme l'Hexane ou le Benzène |

Fig. 3 - Comparaison de la toxicité des hydrocarbures saturés

Dans la famille des hydrocarbures saturés linéaires (alcane aliphatiques) (fig. 3), **seul l'hexane est particulièrement dangereux** car il possède des propriétés neurotoxiques périphériques très importantes. Cette neurotoxicité touchant les nerfs longs se traduit par une paralysie progressive des membres (polynévrite). Tous les autres alcanes, comme le pentane (C5), l'heptane (C7), l'octane (C8), le cyclohexane (C6) ou le méthylcyclohexane (C7) ne forment pas de métabolites réactifs toxiques et ne présente pas de ce fait cette neurotoxicité périphérique.

Parmi ces solvants, **l'heptane** présente des propriétés solvantes, des caractéristiques physicochimiques et un coût comparables à ceux de l'hexane et est, de ce fait, **un bon solvant de remplacement pour l'hexane**.

Comme la majorité des hydrocarbures, beaucoup d'alcane provoquent, même à faible dose, des atteintes neurologiques centrales (maux de tête, perte de la mémoire, troubles du sommeil, dépression...).

b. Les Hydrocarbures aromatiques

| | |
|--|--|
| Benzène Inflammable | Extrêmement toxique : cancérigène pour l'Homme. Neurotoxique central Effets cumulatifs |
| Toluène Inflammable | Très toxique , atteinte du système nerveux central (cerveau, cervelet...), atteinte de l'appareil auditif en synergie avec le bruit. Reprotoxique (foetotoxique), irritant oculaire et respiratoire. Effets cumulatifs. |
| Xylène Inflammable | Très toxique , atteinte du système nerveux central moins important que pour le toluène car moins volatil. Irritant cutané. Effets cumulatifs. |
| Ethylbenzène Inflammable | Neurotoxicité plus faible que celle du toluène. Cancérigène suspecté chez les rongeurs (classé en 2B par le CIRC). Effets cumulatifs. |
| Mésitylène (1,3,5-Triméthylbenzène) Inflammable | Solvant de remplacement du benzène et du toluène mais possible neurotoxicité centrale (peu importante). Irritant oculaire. |
| Cumène Inflammable | Peu toxique en expérimentation animale. Solvant de remplacement du benzène et du toluène. Neurotoxicité centrale peu importante. Irritant oculaire. |

Fig. 4 – Comparaison de la toxicité des hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques (fig. 4) présentent des propriétés toxiques communes, notamment sur le système nerveux central. Ils provoquent des états de somnolence, des altérations de la mémoire et de certaines capacités psychiques (syndrome psycho-organique). Certains hydrocarbures dont le toluène ont aussi une toxicité prouvée sur l'oreille interne pouvant entraîner une diminution de l'audition. Leur contact prolongé avec la peau ou les muqueuses aura une action délipidante souvent desséchante se traduisant par des irritations ou de l'eczéma. Les hydrocarbures aromatiques sont soupçonnés d'affecter le développement du fœtus à la suite de l'exposition du père, parfois de la mère.

Le benzène est le plus toxique des solvants de cette famille car il est cancérigène chez l'Homme. Il est en effet très toxique pour les cellules souches sanguines et les organes qui les produisent (moelle osseuse, foie chez le fœtus) entraînant une diminution du nombre de globules rouges, des plaquettes et une prolifération des globules blancs. Les pathologies qui en résultent vont de l'anémie à la survenue de leucémies liées à l'exposition répétée à des concentrations de quelques ppm (entre 1 et 5 ppm pour les personnes sensibilisées) pendant plusieurs années. Le benzène et les solvants en contenant plus de 0.1% en poids sont interdits d'utilisation en tant que diluant ou dissolvant en France, il reste cependant présent dans les carburants automobiles à raison de 1% volumique maximum si l'on respecte la réglementation.

Le **toluène** provoque à long terme des troubles de la mémoire, de la concentration, de la personnalité, des insomnies et une diminution des performances intellectuelles. De plus, étant un foetotoxique avéré, il est désormais classé comme reprotoxique catégorie 3. Comme tous les hydrocarbures aromatiques, ses effets sont cumulatifs.

Les connaissances évoluent : il ne faut jamais oublier qu'aucun solvant n'est anodin et qu'il faut toujours s'en méfier. Ainsi, **l'éthylbenzène**, qui avait été proposé avant 1992 comme solvant de remplacement du toluène est plus dangereux qu'on le soupçonnait. Sa non-dangerosité supposée était surtout due à des études incomplètes, en particulier en expérimentation animale (cancérogénité).

Parmi les hydrocarbures aromatiques, le **cumène** (isopropylbenzène) **semble être actuellement le solvant le moins toxique**. En expérimentation animale il ne présente pas de neurotoxicité à long terme et aucun effet génotoxique ou reprotoxique n'a été décrit à ce jour.

c. Les Hydrocarbures halogénés

| | |
|---|--|
| 1,2 - Dichloroéthane Inflammable | Très toxique , reconnu cancérogène chez les animaux (rongeurs), hépatotoxique et dangereux pour les reins, le système nerveux et le cœur. Irritant de la peau, des yeux et du système respiratoire. Groupe 2B : cancérogène possible chez l'Homme, doit être éliminé . |
| Trichloroéthylène | Très toxique , reconnu cancérogène chez les animaux et chez l'Homme, atteinte du système nerveux centrale et périphérique, mutations chromosomiques, toxique du cœur. Irritant de la peau, des yeux et du système respiratoire. Groupe 2A : cancérogène probable chez l'Homme, il est à éliminer totalement . |
| Perchloroéthylène | Très toxique , neurotoxique, reconnu cancérogène chez les animaux et probablement chez l'Homme. Irritant de la peau, des yeux et du système respiratoire. Groupe 2A : cancérogène probable pour l'Homme, il est à éliminer totalement . |
| 1,1,1 - Trichloroéthane | Beaucoup moins neurotoxique que les deux précédents mais attaque la couche d'ozone. Pour la protection de l'environnement, sa fabrication est interdite depuis 1996 . Irritant pour les yeux et le tractus respiratoire. |
| Dichlorométhane (Chlorure de méthylène) | Solvant de remplacement mais cancérogénité hépatique et pulmonaire chez la Souris + mutagène dans le test d'Ames. Neurotoxique. Remplacement proposé aux Etats-Unis : N. Méthylpyrrolidone (reprotoxique). |

Fig. 5 - Comparaison de la toxicité des hydrocarbures halogénés

Comme de nombreux solvants, **la plupart des solvants halogénés** (fig. 5) **sont irritants et toxiques**. La toxicité à long terme se manifeste par des atteintes du système nerveux central dont les symptômes vont de céphalées, troubles de la mémoire à des incoordinations motrices, des asthénies et l'apparition d'état dépressif. Ils sont en général toxiques pour le foie et les reins.

En règle générale, à part le 1,1,1-trichloroéthane qui a été interdit en 1996 (comme le tétrachlorure de carbone, le bromure de méthyle car ils détruisent la couche d'ozone), les hydrocarbures halogénés utilisés en conservation-restauration sont en général très toxiques, souvent cancérogènes chez les animaux et pour le trichloroéthylène et le perchloroéthylène, avérés de l'être chez l'Homme (groupe 2A du CIRC).

Le **trichloroéthylène** est un solvant classé cancérogène (catégorie 2A, peut provoquer le cancer chez l'Homme car les cancers observés en expérimentation animale (cancer du rein chez le rat) semblent se confirmer par trois études épidémiologiques chez l'Homme. C'est un dépresseur du système nerveux central, irritant pour les yeux et la peau et toxique pour l'environnement aquatique.

Le **perchloroéthylène** (ou tétrachloroéthylène) est un cancérogène chez l'Homme (groupe 2 A) et un toxique suspecté pour la reproduction (catégorie 3 - les preuves ont été jugées insuffisantes à ce jour pour le classé en catégorie 2). C'est également un déprimeur du système nerveux central et un irritant pour la peau. Il est dangereux pour l'environnement.

Le **dichlorométhane** (ou chlorure de méthylène) qui a été proposé comme solvant de remplacement des solvants chlorés génotoxiques, est un cancérogène suspecté (groupe 3) chez l'Homme (les preuves ont également été jugées pour l'instant insuffisantes pour le classer cancérogène avéré).

Ainsi, **nombre de solvants halogénés peuvent être classés CMR ou visés par la directive COV (composés organiques volatils)**. Ils sont donc à éviter et, après identification du substrat à enlever et tests de solubilisation, **il s'avère presque toujours possible de les remplacer par d'autres solvants organiques**.

d. Les Amides

| | |
|-------------------------------------|--|
| Diméthylformamide (DMF) | Très toxique, très hépatotoxique. Classé dans le groupe 3 par le CIRC. Classé reprotoxique par l'Union européenne (groupe 2) : stérilité, malformations dans la descendance. Pénétration cutanée importante. |
| Formamide | Très toxique, reconnu tératogène chez les animaux. Classé reprotoxique par l'Union européenne (groupe 2). Pénétration cutanée importante. |
| N-méthylformamide | Très toxique, reconnu tératogène chez les animaux. Classé reprotoxique par l'Union européenne (groupe 2). Pénétration cutanée importante. |
| N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) | Peu toxique, risque de dermatose en contact, mais légèrement reprotoxique. Pénétration cutanée importante. |
| Diméthylsulfoxyde (DMSO) | Peu toxique, solvant de remplacement du DMF. Pénétration cutanée importante. |

Fig. 6 - Comparaison de la toxicité de quelques amides et du diméthylsulfoxyde (DMSO)

Les **amides** (fig. 6), famille de solvants azotés aprotiques dipolaires encore largement utilisés, **sont classés toxiques pour la reproduction** (catégorie 2, reprotoxique). Par conséquent, il faut les éliminer de nos armoires de stockage et ce d'autant plus facilement qu'ils sont remplaçables.

Le **diméthylformamide** (DMF), usuellement utilisé en conservation-restauration, peut entraîner des irritations, parfois à retardement, après un contact avec la peau ou les yeux. En plus d'être reprotoxique, de pouvoir altérer le développement du fœtus, il peut provoquer des dommages aux poumons et aux reins.

La **N-méthyl-2-pyrrolidone** (NTP), usuellement proposée comme solvant de remplacement, semble présenter une faible reprotoxicité (catégorie 3) que ne posséderait pas le diméthylsulfoxyde (DMSO) que nous lui préférons pour cette raison.

e. Les alcools

| | |
|--|---|
| Méthanol Inflammable | Très neurotoxique pour le nerf optique et la rétine (cécité). Provoque à forte dose de l'acidose (confusion mentale jusqu'au coma) |
| Ethanol Inflammable | Solvant de remplacement ; peu toxique à faible dose, narcotique + foie. Classé cancérigène, par absorption orale (boissons alcoolisées), chez l'Homme (Groupe 1 du CIRC, 2008) |
| Isopropanol Inflammable | Peu toxique |

Fig. 7 - Comparaison de la toxicité des alcools

Les **alcools** (fig. 7) sont tous des irritants légers pour la peau, les yeux et les muqueuses en cas de contact prolongé ou répété. L'alcool furfurylique, plus agressif, peut provoquer des larmolements à de très faibles expositions, des irritations respiratoires. L'inhalation d'une grande quantité de vapeurs d'alcool peut conduire à des syndromes ébriés ou narcotiques avec nausées, malaises, vomissements, maux de tête.

De tous les alcools, le **méthanol est de loin le plus toxique** car il se concentre dans le nerf optique et la rétine pouvant provoquer après biotransformation la cécité (toxicité cumulative) et une toxicité systémique (acidose).

Les **effets néfastes de l'éthanol par absorption** sont bien connus. Ils se manifestent à court terme par des maux de tête, troubles digestifs, syndrome ébrié et peuvent, par ingestion, aller sur le long terme jusqu'à l'apparition d'un cancer chez l'Homme (classé groupe 1 par le CIRC en 2007). Toujours par ingestion et sur le long terme, il a une action sur la descendance et est embryotoxique.

L'**isopropanol** est peu toxique par inhalation mais son procédé de fabrication en présence d'acide sulfurique concentré est reconnu cancérigène chez l'Homme (groupe 1 du CIRC).

f. Les cétones

| | |
|---|---|
| Acétone (Propanone) Très inflammable | Neurotoxique modéré (narcotique). Irritant des yeux, de la peau et du tractus respiratoire. |
| Méthyléthylcétone (Butanone) Inflammable | Foetotoxique en expérimentation animale chez le rat et la souris Irritant de la peau, des yeux et des muqueuses. |
| Méthylbutylcétone (2-Hexanone) Inflammable | Toxique, irritant des yeux et de la cavité nasale. Atteinte du système nerveux périphérique (perte de sensibilité pouvant dégénérer en déficit moteur) |
| Cyclohexanone Inflammable | Neurotoxique modéré (narcose). Irritant puissant des yeux, de la peau et du tractus pulmonaire. |
| Diacétone- alcool (4-Hydroxy-4-méthyl-2-pentanone) Inflammable | Irritant des yeux, des muqueuses et de la peau. Peu toxique en expérimentation animale. |

Fig. 8 - Comparaison de la toxicité des cétones

Les **cétones** (fig. 8) sont généralement assez peu toxiques mais très inflammables. De nombreuses cétones sont très facilement absorbées à travers la peau mais sont aussi rapidement métabolisées par l'organisme. La plupart des cétones simples sont irritantes pour les voies respiratoires, la peau et les yeux et agissent modérément sur le système nerveux central. Les premiers symptômes seront une irritation cutanée, de la toux, des larmolements mais peuvent survenir une diminution de la vigilance et des maux de tête.

Parmi les cétones, **une des plus toxiques est la méthylbutylcétone** (MBK ou 2-hexanone), qui peut induire sur le long terme des pertes de sensibilité pouvant dégénérer en déficit moteur avec polynévrite (effets cumulatifs). Son utilisation en France est réglementée.

La **méthyléthylcétone** n'est pas cancérigène ni mutagène en expérimentation animale mais, en ce qui concerne les effets sur la reproduction, une toxicité maternelle et du fœtus a été observée (retard de développement du fœtus chez le rat et la souris).

L'**acétone**, formée en permanence dans l'organisme, est peu toxique et ne présente pas ces dangers, sauf en très forte concentration.

Le **danger le plus important des cétones est leur grande inflammabilité** et leur possibilité d'exploser en mélange à l'air en présence d'une étincelle.

g. Les esters

| | |
|--|--|
| <p>Acétate de méthyle Facilement inflammable</p> | <p>Libère par hydrolyse du méthanol et de l'acide acétique. Irritant des yeux, des muqueuses, de la peau. Atteinte à long terme du nerf optique.</p> |
| <p>Acétate d'éthyle Très inflammable</p> | <p>Irritant des yeux, des muqueuses, de la peau. Neurotoxique modéré (narcose).</p> |
| <p>Acétate de butyle Inflammable</p> | <p>Irritant des yeux, de la peau, du tractus respiratoire. Neurotoxique modéré (narcose).</p> |
| <p>Acétate d'amyle Inflammable</p> | <p>Irritant des yeux. Neurotoxique plus important que l'acétate de butyle (narcose).</p> |

Fig. 9 - Comparaison de la toxicité des esters

Parmi les **esters** (fig. 9), nous n'examinerons que quelques acétates qui sont les esters les plus utilisés comme solvants dans le domaine de la conservation-restauration.

Mis à part l'**acétate de méthyle** qui libère par hydrolyse du méthanol (il peut être aussi vendu sous forme de mélange azéotropique renfermant 20% de méthanol et de l'acide acétique), **les acétates sont en général peu toxiques mais il existe peu de données les concernant**. À faible concentration, leur toxicité semble moins importante que celle de beaucoup d'autres solvants organiques mais à forte dose, ils peuvent être des irritants des muqueuses et comme beaucoup de solvants agissent sur le système nerveux central avec des états de somnolence, des sensations d'ébriété et des maux de tête (effets narcotiques).

Notons que l'**acétate d'éthyle** à forte concentration anesthésie les perceptions olfactives, ce qui pose un problème pour la détection des odeurs en tant qu'indicateur de saturation des cartouches des masques de protection.

3. LE CAS DES SOLVANTS PÉTROLIERS

Les solvants pétroliers les plus courants sont des mélanges obtenus par rectification du **pétrole brut** et sont caractérisés par des coupes de distillation s'étalant sur des températures de distillation variables. Ils sont exclusivement composés d'atomes de carbone et d'hydrogène, ce sont donc des hydrocarbures (fig. 10) soient saturés soit insaturés (éthyléniques et aromatiques). Deux produits de caractéristiques identiques peuvent cependant avoir des compositions différentes selon la provenance du pétrole et les étapes de raffinage.

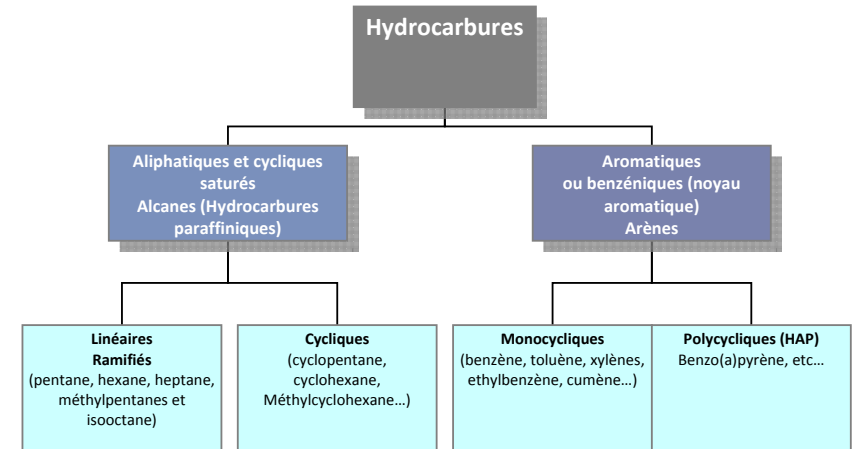


Fig. 10 - Classification des hydrocarbures du pétrole

Les **mélanges de solvants** dont font partie les essences spéciales, les éthers de pétrole, les white-spirits, les naphtas, etc... sont des mélanges d'alcane linéaires, ramifiés ou cycliques avec plus ou moins d'hydrocarbures insaturés, éthyléniques et surtout aromatiques. Possédant des **noms parfois différents selon les pays**, il est difficile de s'y retrouver : aussi le naphta se nomme aussi benzine s'il provient de coupes pétrolières (point d'ébullition 35-80°C) ; une coupe de naphta : le naphta VM et P dont le point d'ébullition peut atteindre 145°C se nomme aussi ligroïne. Il faut se méfier des naphtas car ils peuvent renfermer du benzène (0 à 20%) selon leur origine.

Concernant leur toxicité (fig. 11), nous retrouvons dans ces mélanges les familles précédemment étudiées dans lesquels nous avons repéré les toxiques les plus dangereux qu'il nous faudra exclure.

| | |
|--|--|
| Alcanes (Paraffines) | Hexane : neurotoxique périphérique. Irritant Heptane : moins neurotoxique. Irritant |
| Hydrocarbures saturés cycliques (Cycloalcanes) | Moins toxique Cyclohexane : peu toxique, solvant de remplacement de l'hexane, du benzène, du toluène |
| Aromatiques | Benzène : cancérigène chez l'Homme (groupe 1 du CIRC) Toluène, Xylène : neurotoxiques centraux puissants (deux fois plus neurotoxiques centraux que le benzène), le toluène est reprotoxique Ethylbenzène : cancérigène chez l'animal Cumène, Mesitylène : moins toxiques |

Fig. 11 - Solvants dangereux à repérer dans les mélanges d'hydrocarbures proposés sur le marché

a. La ligroïne

N° CAS⁴ : 8032-32-4

C'est un éther de pétrole.

Synonymes : amsc H-J, Amso H-SB, Benzin B70, benzoline, hi-flash naphtha, naphta VM et P, hydrotreated naphta, rubber solvent, super vmp, pet ether, ligroïne, petroleum spirits, petroleum naphta, benzin, petroleum benzine, petroleum spirit x-y C (où x-y indique le rang de température d'ébullition). En France, autrefois sous le terme « benzine », on pouvait trouver soit de l'hexane (neurotoxique périphérique) soit du benzène (cancérigène chez l'Homme).

Formulation : variable selon le fabricant. Il contient de façon prédominante du pentane et de l'hexane, avec une faible proportion de méthylpentane, de cyclopentane et de diméthylbutane.

Point d'ébullition : entre 35 et 80°C (certaines ligroïnes ont un point d'ébullition plus élevé mais n'excèdent pas 145°C).

C'est donc un mélange à éviter car il présente la toxicité neurologique périphérique de l'hexane qui se traduit par une paralysie progressive des nerfs longs (polynévrite).

b. Les Shellsols (Hydrocarbures de la société Shell)

- **Shellsol T**

N°CAS : 64741-65-7

Formulation : Solvant aliphatique saturé à haut poids moléculaire qui contient plus de 98% d'alcanes. Parmi les alcanes, il ne semble pas y avoir de pentane et d'hexane. Il contient moins de 10% d'aromatiques dont un taux inférieur à 0,05% de benzène.

Point d'ébullition : 190°C

- **Shellsol D40**

N°CAS : 64742-48-9

Formulation : Solvant aliphatique qui contient 55% d'alcanes, 45% de naphténiques (hydrocarbures éthylénique cycliques), pas d'hexane, moins de 10% d'aromatiques dont un taux de benzène inférieur à 5 mg/kg soit 0,5%.

Point d'ébullition : 161°C

- **Shellsol A 100**

N°CAS : 64742-95-6

Formulation : Solvant aromatique qui contient plus de 99% d'aromatiques (composition non précisée) et un taux de benzène de 5 mg/kg soit 0,5%.

Point d'ébullition : 167°C

4 N° CAS : le numéro CAS d'un produit chimique est son numéro d'enregistrement unique auprès de la banque de données de Chemical Abstracts Service (CAS : <http://www.cas.org/>).

c. Les essences

Ces essences renferment essentiellement des hydrocarbures paraffiniques (normaux et ramifiés) et des hydrocarbures alicycliques saturés (cyclanes) et insaturés (cyclènes). Elles peuvent également contenir une certaine quantité d'hydrocarbures aromatiques, lesquelles peuvent contenir du benzène qui devrait être d'un taux inférieur à 0,1% en poids selon la législation européenne.

- **Essence A**

Hydrocarbures aliphatiques saturés (pentane, méthylpentane, hexane, méthylhexanes, heptane...) dont les proportions varient de 80 à 90 %, des hydrocarbures alicycliques (cyclopentane, cyclohexane, méthylcyclopentane, diméthylcyclopentanes...) entre 6 à 15% et un taux d'hydrocarbures aromatiques (toluène, xylène...) inférieur à 1%.

- **Essence C**

Elles contiennent essentiellement des hydrocarbures aliphatiques saturés (pentane, méthylpentane, hexane, méthylhexanes, heptane...) dont les proportions varient de 70 à 80 %, des hydrocarbures alicycliques dont les proportions se situent entre 20 à 25 % et un taux inférieur à 5% hydrocarbures aromatiques (toluène, xylène...).

- **Essence E**

Hydrocarbures aliphatiques saturés en C7 (heptanes...) et C8 (octanes...) dont les proportions varient de 70 à 75 %, des hydrocarbures saturés alicycliques en C7 et C8 de 20 à 25 % et un taux d'hydrocarbures aromatiques (toluène, xylène...) inférieur à 5 %.

- **Essence F**

Elles contiennent un taux d'hydrocarbures aliphatiques saturés en C7, C8 et C9 compris entre 65 et 85 %, un taux d'hydrocarbures alicycliques compris entre 20 à 25 % et un taux inférieur à 14% d'hydrocarbures aromatiques (toluène, xylène...).

d. Le White-Spirit

Le terme White-Spirit désigne tout mélange d'hydrocarbures d'origine pétrolière ou de synthèse qui renferment en général 15 à 20% d'aromatiques. On le distingue du White-Spirit désaromatisé dont la teneur d'hydrocarbures aromatiques doit être inférieure ou égale à 5 % et un taux de benzène inférieur à 0,5%.

Les principaux constituants des White-spirits sont des hydrocarbures aromatiques (toluène, xylènes, éthylbenzène, triméthylbenzènes, méthyléthylbenzènes...), dont la teneur peut varier de 1 à 20 % ; des hydrocarbures aliphatiques saturés de C8 à C12 dont la teneur est comprise entre 40 et 60 % et des hydrocarbures cycloparaffiniques de C9 à C12, teneur généralement voisine de 30% mais qui peuvent atteindre dans certains white-spirits désaromatisés 70%.

Comme tous les solvants pétroliers, les White-spirits sont des déprimeurs du système nerveux central dont l'inhalation répétée ou prolongée manifeste des céphalées, des sensations de vertige ou d'ébriété voire une somnolence ou des signes d'irritabilité. Une altération des fonctions psychomotrices, notamment dextérité, perte et troubles de la mémoire sont fréquemment décrits et peut survenir à partir de 50 ppm (exposition de 7 heures).

Parmi les symptômes neurologiques provoqués par les White-spirits, une baisse de la sensation olfactive a été observée à partir de 24 ppm pour une exposition de 15 minutes.

L'inhalation des vapeurs peut également provoquer des signes d'irritation oculaire (larmolement, conjonctivite), nasale et/ou pulmonaire.

Les effets sur la reproduction ne sont pas démontrés mais les coupes de pétrole contenant du toluène peuvent être reprotoxiques.

La même remarque peut être faite concernant le caractère cancérigène dont les effets rapportés peuvent également être liés à la présence de benzène, même sous forme de traces, ou à des effets de synergie entre solvants (il s'agit de mélanges complexes), très difficiles à mettre en évidence.

4. LE REMPLACEMENT DES SOLVANTS TOXIQUES ET SOLUBILITÉ

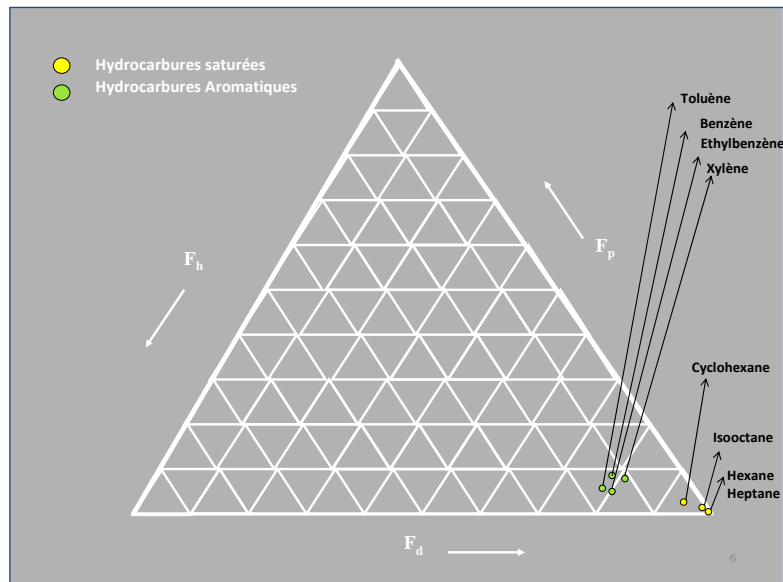


Fig. 12 - Diagramme de Teas : emplacement des hydrocarbures saturés et aromatiques sur le triangle de solubilité © Nathalie Le Dantec

Le triangle de solubilité (fig. 12) nous permet de voir que les paramètres de solubilisation des aromatiques usuellement utilisés sont très proches. Malheureusement, nous n'avons pas pour l'instant réussi à trouver les valeurs du **Cumène** (Isopropylbenzène), proposé comme solvant de remplacement car il est beaucoup moins neurotoxique que les autres hydrocarbures aromatiques tels que le toluène, le xylène ou l'éthylbenzène. Les comparaisons expérimentales sur substrat ou dissolution de résines ont permis de montrer qu'il avait un **comportement tout à fait proche de celui du xylène ou du toluène**.

En ce qui concerne les hydrocarbures saturés, l'**heptane** a des valeurs tout à fait équivalentes à celles de l'hexane et est par conséquent un très bon solvant de remplacement de ce dernier.

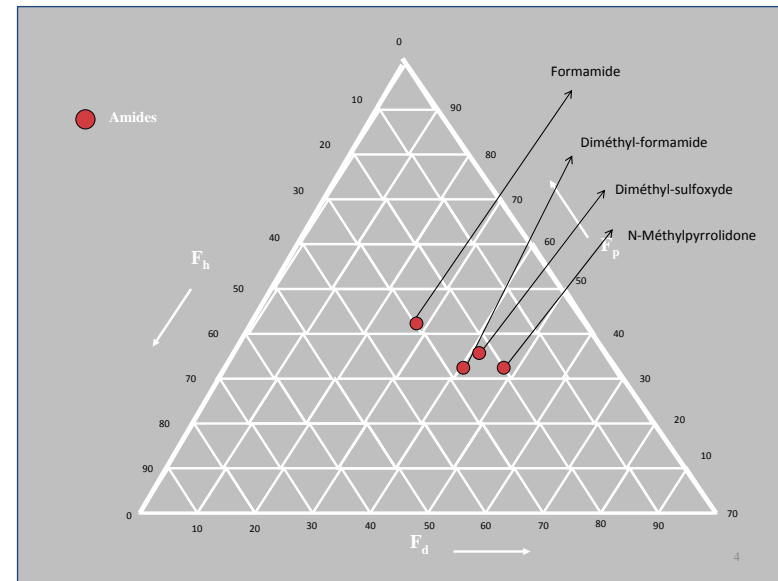


Fig. 13 - Diagramme de Teas : comparaison des solubilités de la 1-méthyl-2-pyrrolidone, du formamide, du diméthylformamide et du diméthylsulfoxyde © Nathalie Le Dantec

La N-méthyl-2-pyrrolidone, souvent proposée comme solvant de remplacement du diméthylformamide (DMF), possède des propriétés dissolvantes assez proches mais semble présenter une faible reprotoxicité que ne posséderait pas le diméthylsulfoxyde (DMSO) dont les valeurs sont tout aussi proches. Par conséquent, le DMSO (diméthylsulfoxyde) sera préféré comme substituant possible à ce type de solvants polaires aprotiques (fig. 13).

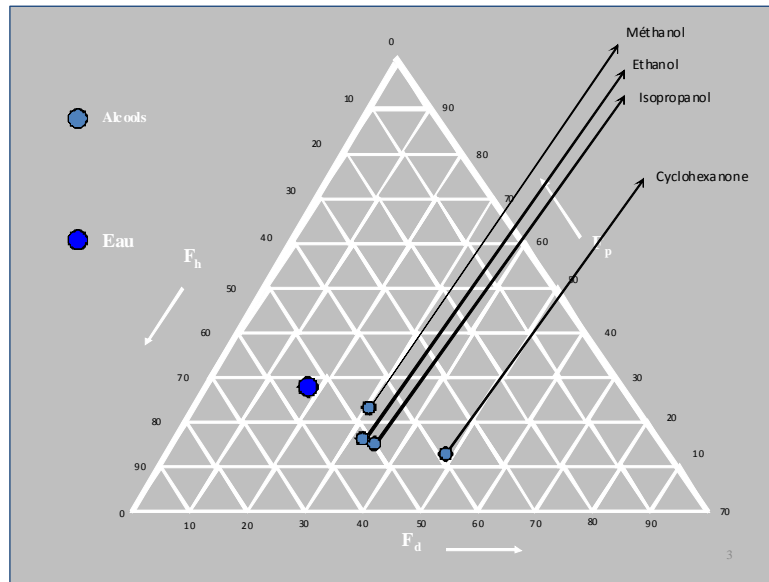


Fig. 14 - Diagramme de Teas : emplacement d'alcools et de la cyclohexanone sur le triangle de solubilité © Nathalie Le Dantec

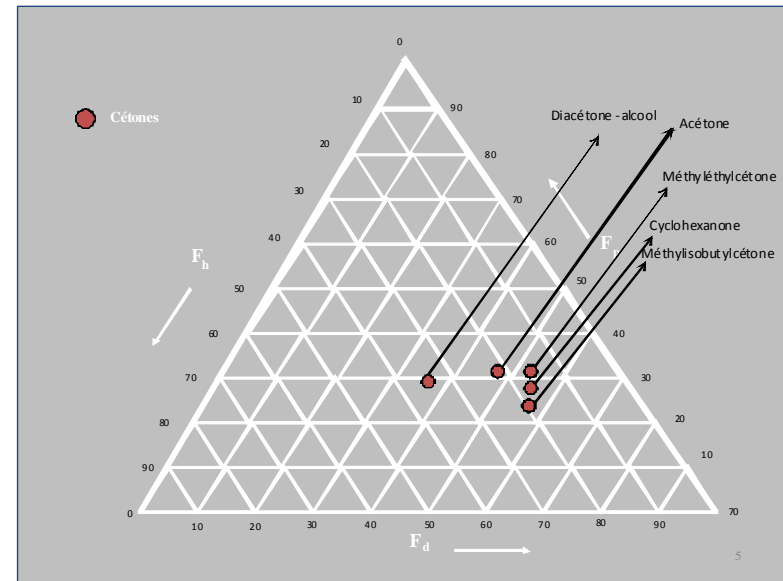


Fig. 15 - Diagramme de Teas : emplacement de cétones sur le triangle de solubilité © Nathalie Le Dantec

L'éthanol et l'isopropanol ont des propriétés dissolvantes très proches mais leurs emplacements sur le triangle de solubilité (fig. 14) restent assez éloignés du méthanol. Cet éloignement peut aisément être compensé par l'apport d'un autre solvant dont le principe du mélange sera examiné dans le chapitre suivant.

5. LES MÉLANGES DE SOLVANTS

Si la connaissance des propriétés toxicologiques des solvants organiques s'est bien améliorée récemment et devrait progresser encore avec REACH, les données concernant les mélanges de solvants sont en revanche peu étudiées et difficilement prévisibles.

Quelques rares cas ont été rapportés (fig. 15), comme **l'augmentation de la toxicité de l'hexane lorsqu'il est mélangé à l'acétone ou à la méthyléthylcétone** qui augmente par un facteur 20 la neurotoxicité périphérique de l'hexane. Or les expositions professionnelles, surtout dans le domaine de la conservation-restauration, sont rarement le fait de produits purs mais plutôt celui de mélanges plus ou moins complexes car de nombreux solvants sont testés, utilisés purs ou comme constituants d'autres mélanges (adhésifs, vernis...).

A priori, nous pouvons dire qu'un mélange de deux ou trois solvants peu toxiques est moins dangereux pour la santé sur le long terme que l'utilisation d'un solvant très toxique ou que l'utilisation de mélanges dont on ne connaît pas exactement la composition et qui pourraient contenir des solvants très toxiques, dangereux même en proportions très faibles (ce qui est le cas des mélanges pétroliers qui peuvent renfermer du benzène).

Ainsi, **nous pouvons remplacer un solvant toxique par le mélange de deux solvants de moindre toxicité**. Ce qui signifie par exemple que nous pouvons remplacer un éther de pétrole en mélangeant de l'heptane avec du cyclohexane et substituer du White-Spirit en mélangeant de l'heptane avec du cyclohexane en y ajoutant, si c'est nécessaire, du cumène.

Ce procédé nous offre de nombreux avantages : il nous permet de contrôler les solvants que nous utilisons non seulement au niveau de leurs effets sur la santé mais aussi sur le substrat car il est plus juste de connaître la position d'un solvant sur le triangle de solubilité qu'un mélange dont la composition ne nous est pas connue et qui peut varier.

Travailler avec quelques solvants moins toxiques que l'on peut mélanger nous permet également de diminuer la quantité de solvants que nous testons, donc que nous utilisons habituellement. Par exemple, **en mélangeant de l'acétone avec de l'heptane (30/70)**, nous pourrions obtenir un effet de solubilisation proche de celui des aromatiques (fig. 16).

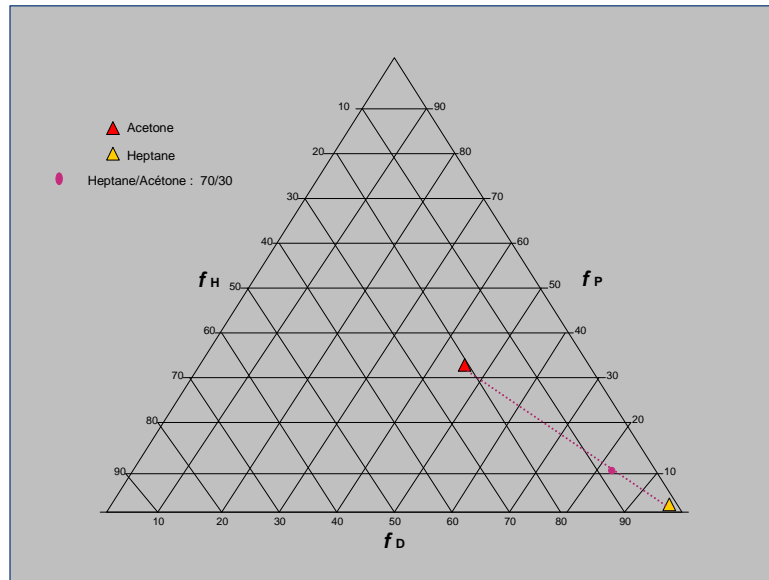


Fig. 16 - Positionnement sur le triangle de Teas du mélange Acétone-Heptane (30/70) © Nathalie Le Dantec

Sur un bien culturel dont la surface est poreuse, les tests de solubilité consistent à déterminer la polarité du matériel que l'on désire enlever tout en choisissant un solvant ou un mélange de solvants qui soit le moins polaire possible. Soit au niveau du triangle de Teas (fig. 17), les solvants qui se situent dans l'angle inférieur droit, solvants non polaires comme les hydrocarbures (force de dispersion F_d élevée), pour en augmenter progressivement la polarité si cela s'avère nécessaire (forces polaires F_p et forces de liaison hydrogène F_h).

Par mélanges, une gamme de solvants assez réduite nous permet de couvrir les domaines de solubilité des matériaux que l'on désire solubiliser dans le cadre des interventions de conservation-restauration. Il est alors possible de fonctionner majoritairement avec des solvants moins toxiques et d'éliminer les solvants dits CMR (cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques).

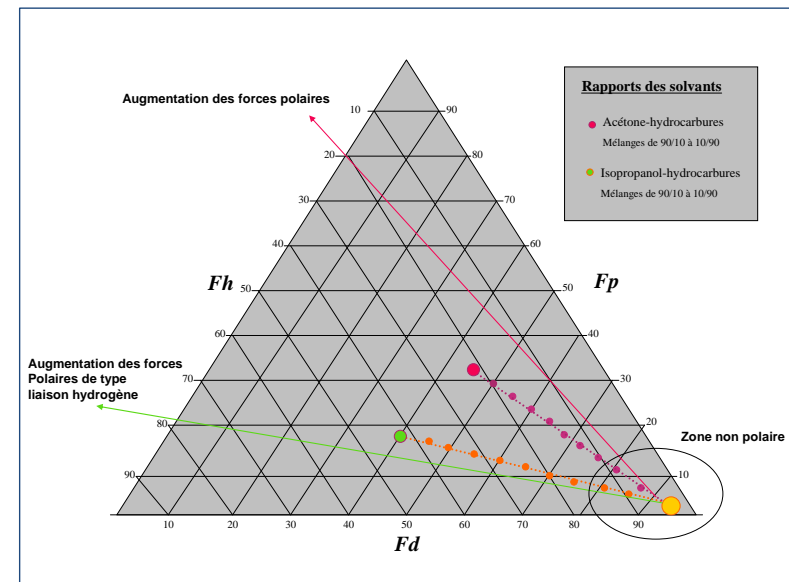


Fig. 17 - Représentation sur le triangle de Teas des tests de solubilité par augmentation de la polarité © Nathalie Le Dantec

6. LE CHANGEMENT DE NOS PROCÉDÉS, LES GELS DE SOLVANTS ET LES ÉMULSIONS

Les gels de solvants de Richard Wolbers

Ces préparations à base de solvants organiques sont généralement utilisées pour l'enlèvement de vernis, retouches, bronzines, adhésifs... **Ils constituent des systèmes qui allient un ou plusieurs solvants, un polymère et un agent tensio-actif (détergent).**

Par rapport à l'utilisation des solvants sous forme liquide, la mise en gel des solvants offre de nombreux avantages pour le substrat et pour l'utilisateur car elle permet :

- de diminuer le nombre et la quantité de solvants que l'on utilise,
- de diminuer et ralentir l'évaporation des solvants utilisés,
- de localiser l'action de solubilisation,
- de diminuer le pouvoir pénétrant des solvants,
- de mélanger des solvants qui ne sont pas miscibles,
- d'améliorer le pouvoir mouillant du liquide,
- de diminuer la polarité par rapport aux solvants et mélanges de solvants s'ils sont utilisés liquides.

Ainsi, la trousse de solvants utilisée par Richard Wolbers en 2009 se réduisait à sept solvants :

- le Shellsolv T (point d'ébullition : 120°C, teneur en composés aromatiques : 0, pas d'hexane),
- le xylène, que l'on peut remplacer par du cumène,
- l'alcool benzylique (peu toxique),
- l'isopropanol,
- l'éthanol
- l'acétone,
- la N-méthyl-2-pyrrolidone (ou NMP), que l'on peut remplacer par le diméthylsulfoxyde (DMSO) non reprotoxique.

Les **émulsions**, mises au point également par Richard Wolbers, sont généralement utilisées **pour solubiliser des associations de matériaux**, comme un agglomérat de colle protéinique et une résine naturelle, nécessitant l'action conjointe d'un solvant et de l'eau. Leur utilisation peut également s'étendre à des cas plus classiques comme sur un vernis Damar dégradé, dont l'enlèvement peut être fait par une émulsion dont la quantité de solvant est très faible.

Pouvant se mettre en gel, elle optimise les avantages décrits pour les gels de solvants, notamment en terme de toxicité où la quantité et le nombre de solvants utilisés sont extrêmement réduits par rapport à l'utilisation d'un système liquide, pour un résultat de solubilisation équivalent.

Que conclure ?

Concernant nos procédés de travail en conservation-restauration et notre protection de la santé, nos objectifs peuvent se résumer de la façon suivante :

Pour nous :

- travailler dans un environnement protégé et contrôlé,
- éliminer les solvants les plus toxiques et les plus inflammables,
- diminuer la quantité de solvants utilisés.

Pour les biens culturels :

- diminuer la quantité de solvants pénétrants,
- éliminer les solvants dont le temps de rétention est long (les décapants),
- choisir les solvants les plus éloignés possible de la zone de solubilité des polymères constitutifs,
- circonscrire et contrôler la zone d'intervention.

Se protéger et diminuer les risques tout en évoluant et en progressant dans nos procédés de nettoyage est possible : ces deux objectifs ne sont nullement contradictoires. Les règles à suivre peuvent se résumer ainsi :

- **se protéger et appliquer les règles de sécurité,**
- **éliminer les solvants les plus toxiques et les remplacer par des solvants moins toxiques,**
- **travailler si nécessaire en utilisant des mélanges de solvants moins toxiques,**
- **développer les méthodes de travail aqueuses.**