



GUIDE DE REDUCTION DES COV
DEGRAISSAGE LESSIVIEL
EN SUBSTITUTION DES SOLVANTS

*Action collective « Solvants en Aquitaine »
2006*



GUIDE DE REDUCTION DES COV DEGRAISSAGE LESSIVIEL EN SUBSTITUTION DES SOLVANTS

SOMMAIRE

PREAMBULE	4
I INTRODUCTION	5
II RAPPEL DE LA REGLEMENTATION	6
1/ Sur la réduction des COV émis dans l'atmosphère.....	6
a. Les émissions liées à l'utilisation de solvants.....	6
b. Les plafonds d'émission nationaux.....	12
2/ Sur la réduction des COV pour des aspects hygiène et sécurité.....	13
a. L'exposition aux risques CMR.....	13
III. LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE DEGRAISSAGE	14
IV. L'OPERATION DE DEGRAISSAGE : « Problématique »	15
1/ Nature des salissures :	15
a. Les contaminations organiques.....	15
b. Nature des matériaux à dégraisser.....	16
c. Les dimensions des pièces et les cadences de production :.....	16
d. Les exigences de propreté.....	17
V. LE DEGRAISSAGE LESSIVIEL	18
1/ Mécanismes de fonctionnement du dégraissage lessiviel	18
a. La détergence : action des tensioactifs.....	18
b. La saponification.....	20
c. La Dissolution.....	21
d. La Chélation.....	21
2/ Formulation des lessives :	21
a. Les lessives Alcalines	21
b. Les lessives Neutres.....	22
c. Les lessives Acides :	22
2/ Principales caractéristiques des lessives.....	24
3/ Efficacité des produits lessiviels	24
VI. TECHNIQUES DE MISE EN ŒUVRE DES NETTOYANTS AQUEUX	26
1/ Le nettoyage mobile	26
a. À la main :.....	26
b. À la lance (« power washing ») :.....	26
c. Le nettoyage sur fontaine.....	26
2/ Le nettoyage par immersion (ou traitement « au trempé »).....	28
a. Système classique :.....	28
b. Système à ultrasons :.....	29
3/ La cabine à aspersion.....	29
4/ Les machines à chambre de travail.....	30
VII. LES RINCAGES	32
VIII. GESTION DES BAINS DE DEGRAISSAGE	36
1/ Méthodes de suivi du bain.....	36
a. Paramètres généraux	36
b. Concentration en Huile.....	36
c. Dosage Chimique Volumétrique de la concentration en lessive	36
d. Dosages Spectrocolorimétriques	37
c. La Carbonatation.....	37

2/ Techniques d'évaluation de la propreté des pièces dégraissées	37
a. Besoins en nettoyage.....	37
b. Méthodes d'évaluation qualitatives	38
c. Méthodes d'évaluation quantitatives :	40
d. Tests de fonctionnalité :.....	42
IX. EPURATION DES BAINS et ELIMINATION DES EFFLUENTS GENERES.....	44
1/ Augmentation durée de vie des bains :.....	44
a. Le Déshuilage.....	44
b. L'épuration particulière	50
c. Techniques d'épuration complémentaires	52
2/ Traitement des bains en fin de vie :	53
a. Le traitement interne.....	53
b. Le traitement externe.....	57
c. La reprise des effluents pollués par le fournisseur de lessives	57
X. IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX ET HYGIENE ET SECURITE	58
1/ Impact sur la santé et la sécurité des opérateurs.....	58
2/ Impact sur l'environnement	58
XI. BIBLIOGRAPHIE	60
XI. PARTENAIRES DE L'ACTION COLLECTIVE.....	61
XII. ANNEXES	63
Phrases de risques R et S.....	63
Avantages et Inconvénients de techniques de régénération des solutions de dégraissage	66
Listing fournisseurs de lessives et de machines lessivielles.....	67

PREAMBULE

Les composés organiques volatils (COV) constituent une famille de produits très large qui se trouvent à l'état de gaz ou s'évaporent facilement dans les conditions normales de température et de pression (20°C et 10⁵ Pa). Ce sont des polluants précurseurs de l'ozone, et certains d'entre eux sont considérés comme cancérigènes pour l'homme. Les émissions de COV sont essentiellement dues à la combustion et à l'utilisation de solvants, dégraissants, conservateurs ... et proviennent donc de sources très nombreuses.

Bien qu'extrêmement efficaces dans de nombreuses applications industrielles (dégraissage, collage, peinture,...) les solvants présentent des inconvénients environnementaux majeurs. Par conséquent, l'utilisation de ces substances émettrices de COV est fortement affectée par l'évolution de la réglementation avec la mise en oeuvre des dispositions réglementaires liées à la directive 1999/13/CE. Cette réglementation doit conduire à :

- une plus grande maîtrise des émissions de COV,
- l'arrêt ou la nette diminution de l'utilisation de certains.

Pour répondre aux exigences qui en découlent, les utilisateurs doivent évaluer les voies d'améliorations à leur disposition qui consistent schématiquement à :

- réduire leurs consommations de solvants,
- changer la nature chimique des solvants utilisés,
- revoir les conditions d'élimination de leurs solvants usés,
- à basculer vers des procédés qui n'utilisent plus de solvants.

Parmi les voies d'améliorations, la réduction des consommations de solvants est fortement préconisée par opposition à un traitement aval. Une telle démarche est généralement plus efficace, et elle est particulièrement favorable lorsqu'elle permet d'éviter l'incinération des solvants et donc des émissions de CO₂.

Le délai pour conformité fixé par la Directive européenne 99-13-CE du 11 mars 1999 au 31 octobre 2007, anticipé dans sa transposition au droit français au 30 octobre 2005 (Arrêté du 2 février 1998 (modifié)), a contraint les industriels utilisateurs de solvants à engager des actions de réduction, de la substitution par un solvant environnementalement plus acceptable jusqu'au changement complet de technologie (en particulier pour des technologies voie aqueuse).

Face aux sollicitations industrielles et avec le soutien des financeurs publics, DRIRE, ADEME et Conseil Régional d'Aquitaine, les structures technologiques implantées en Aquitaine (CETIM, IFTS, RESCOLL, CREACOL, ITERG, APESA), épaulées par les animateurs du transfert de technologie (Innovalis) se sont rassemblées pour proposer un programme d'action concertée.

Dans le prolongement de cette action, les partenaires ont établi des guides spécifiques aux activités ciblées :

COLLAGE

VERNIS, PEINTURES

DEGRAISSAGE LESSIVIEL

Avec la volonté d'apporter des réponses aux questions que se posent les industriels et de les accompagner dans leur démarche, chaque guide propose un rappel réglementaire, présente les principales solutions de réduction ou de substitution des solvants et restitue des cas pratiques d'études menées par les partenaires au bénéfice des industriels.

I INTRODUCTION

La protection de l'environnement intervient désormais de façon incontournable dans le choix de produits à usage industriel. L'usage largement répandu de Solvants Organiques Halogénés pour les opérations de dégraissage, tels que le Trichloréthylène ou le Perchloréthylène, est aujourd'hui réglementé en raison des risques sanitaires et environnementaux non négligeables que ces Composés Organiques Volatils représentent. La Directive COV du 11 mars 1999 impose une réflexion sur la réduction ou la substitution de ces produits.

Les opérations de nettoyage/dégraissage interviennent à divers stades de la fabrication des pièces et de leur contrôle. Elles sont réalisées principalement à l'aide de solvants, notamment des solvants halogénés et s'effectuent soit à froid, soit à chaud, certaines manuellement, d'autres mécaniquement avec ou sans automatisation. Les secteurs concernés sont essentiellement l'industrie mécanique et le traitement des métaux.

Diverses technologies de substitution existent et une solution couramment envisagée est le dégraissage chimique par voie aqueuse (ou dégraissage lessiviel). En effet, les caractéristiques techniques, sanitaires et environnementales des nettoyants aqueux font de ces produits des solutions à considérer de façon prioritaire pour la substitution des solvants organiques traditionnels pour le nettoyage industriel et le dégraissage des pièces métalliques.

Les surcoûts et les difficultés engendrés par les nouveaux procédés sont-ils compensés ou même dépassés par les avantages techniques et surtout environnementaux des nouvelles méthodes de dégraissage ?
Comment contrôler la fiabilité technique de l'opération ?

Ce guide a été élaboré dans le cadre du programme Lessiviel de l'action collective SOLVANTS en Aquitaine pilotée par l'APESA, Centre Technologique en Environnement et Maîtrise des risques. Construit en collaboration avec le CETIM (Centre Technique des Industries Mécaniques) et l'IFTS (Institut de la Filtration e des Techniques Séparatives), cette synthèse documentaire constitue un support destiné à accompagner des PME et grands groupes dans la mise en œuvre des technologies lessivielles.

Le guide permet d'appréhender les points clés de la substitution des solvants par des technologies lessivielles, les principes physico-chimiques de la détergence, les préparations utilisées et leur mise en oeuvre, le traitement des bains en continu et leur élimination, et enfin leur impact sanitaire comme environnemental.

II RAPPEL DE LA REGLEMENTATION

L'évolution des connaissances toxicologiques ou scientifiques sur les COV se traduit par une réglementation environnementale et une classification sanitaire de plus en plus sévère. Aussi, il convient pour les industriels de suivre régulièrement cette évolution et de bien se renseigner préalablement sur les solvants qu'ils consomment et utilisent afin de pouvoir éventuellement anticiper un changement de classification de leurs produits.

Pour aborder la réglementation concernant la protection de l'environnement, on peut citer 2 familles de réglementations :

- la première est issue du protocole de Montréal et est destinée à protéger la couche d'ozone stratosphérique, cette partie extérieure de l'atmosphère qui empêche les ultraviolets de trop pénétrer dans l'atmosphère. Suite à ce protocole, un certain nombre de solvants chlorés ont été bannis.
- la seconde concerne les composés organiques volatils (COV). Tous les solvants sont des COV et, relargués dans l'atmosphère, plus précisément dans la troposphère, à proximité du sol, ils créent par réaction avec les rayons solaires des « smog photochimiques » avec production d'ozone qui accroissent les risques pour les personnes ayant déjà des problèmes respiratoires.

Dans le domaine de la santé et de la sécurité au travail, le décret de février 2001 sur la prévention des risques liés aux produits cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction concerne un certain nombre de solvants.

1/ Sur la réduction des COV émis dans l'atmosphère

a. Les émissions liées à l'utilisation de solvants.

Dispositif communautaire

La directive du Conseil n° 1999/13/CE du 11 mars 1999 porte sur la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations (JOCE n° L85 du 29 mars 1999, rect. JOCE n° L 188 du 21 juillet 1999 et rect. JOCE n° L 87 du 8 avril 2000).

La directive COV du 11 mars 1999 s'applique à 21 activités, pour lesquelles elle :

- fixe des **valeurs limites d'émission (VLE)** pour les émissions **canalisées** et **diffuses**
- définit des valeurs limites spécifiques pour les composés à phrases de risques (cancérogènes, mutagènes, toxiques et halogénés)
- propose l'utilisation d'un **Schéma de Maîtrise des Emissions** (contrainte sur le flux global de l'installation) comme alternative aux VLE. Au lieu de respecter les valeurs limites fixées pour chaque point d'émission canalisée et pour les émissions diffuses, il permet de se conformer à une valeur limite équivalente fixée sur le flux total de COV émis.
- impose le contrôle des émissions par le **Plan de Gestion de Solvant**.

21 types d'activités sont répertoriés, parmi lesquelles l'activité de revêtement, le nettoyage à sec, la fabrication de revêtements, de vernis, d'encres et de colles, la fabrication de produits pharmaceutiques, l'impression, la conversion de caoutchouc ou la retouche de véhicules. Dans chaque cas, le nettoyage de l'équipement est inclus, mais pas le nettoyage du produit fini, sauf indication contraire.

Son application est immédiate pour les nouvelles installations autorisées et fixée au 30 octobre 2005 pour les installations existantes au 1er janvier 2001, sauf dispositions particulières.

Dispositif français

Cas des ICPE soumises à autorisation

La directive européenne a été transposée par l'arrêté du 29 mai 2000 (JO du 13 août 2000) portant modification de l'[arrêté du 2 février 1998](#) relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.

Les prescriptions de l'arrêté préfectoral reprennent les dispositions de l'arrêté intégré.

Cas des ICPE soumises à déclaration

Les arrêtés-types reprennent les dispositions de l'arrêté du 2 février 1998.

Les prescriptions de l'arrêté préfectoral de déclaration reprennent les dispositions de l'arrêté type.

Obligations de l'exploitant

- respecter les valeurs limites d'émissions (VLE) canalisées (VLEc) et diffuses (VLEd)
- respecter les valeurs limites pour les COV visés à l'annexe III : 20 mg/m³ si flux horaire > 0,1 kg/h
- remplacer les substances présentant une des phrases de risques : cancérigènes, mutagènes, toxiques (R 45, R 46, R 49, R 60 ou R 61) et halogénées, et à défaut, respecter la VLE spécifique (2 mg/m³), définie par l'AP.

Schéma de maîtrise des émissions

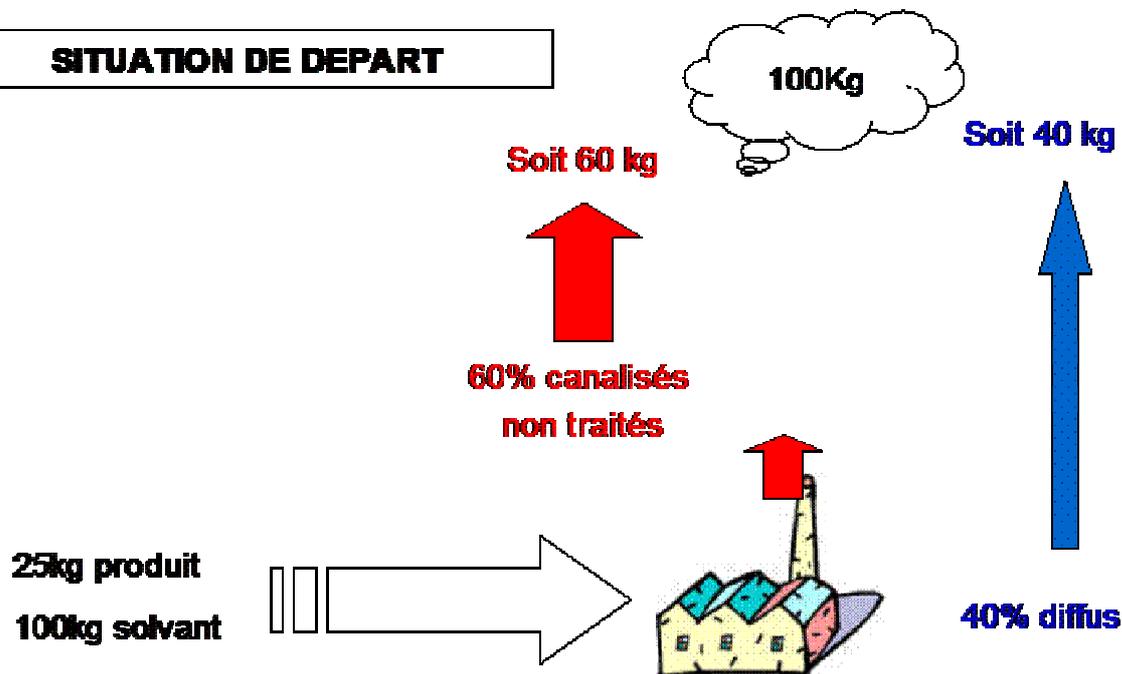
- concerne les ICPE soumises à déclaration et à autorisation
- dispense l'installation concernée du respect des valeurs limites mais garantit un flux total annuel équivalent => **alternative au respect des VLE**
- concerne uniquement les COV (les COV particuliers restent soumis aux valeurs limites)
- est élaboré à partir d'un niveau d'émission de référence de l'installation correspondant au niveau atteint quand aucune mesure de réduction des émissions de COV n'était mise en œuvre.
- est applicable à compter du 30 octobre 2005, sauf dérogations.

Il existe un certain nombre de guides de rédaction d'un SME de COV. Vous pouvez les télécharger à l'adresse suivante : http://www.ademe.fr/entreprises/polluants/polluants/includes/SME_COV.htm

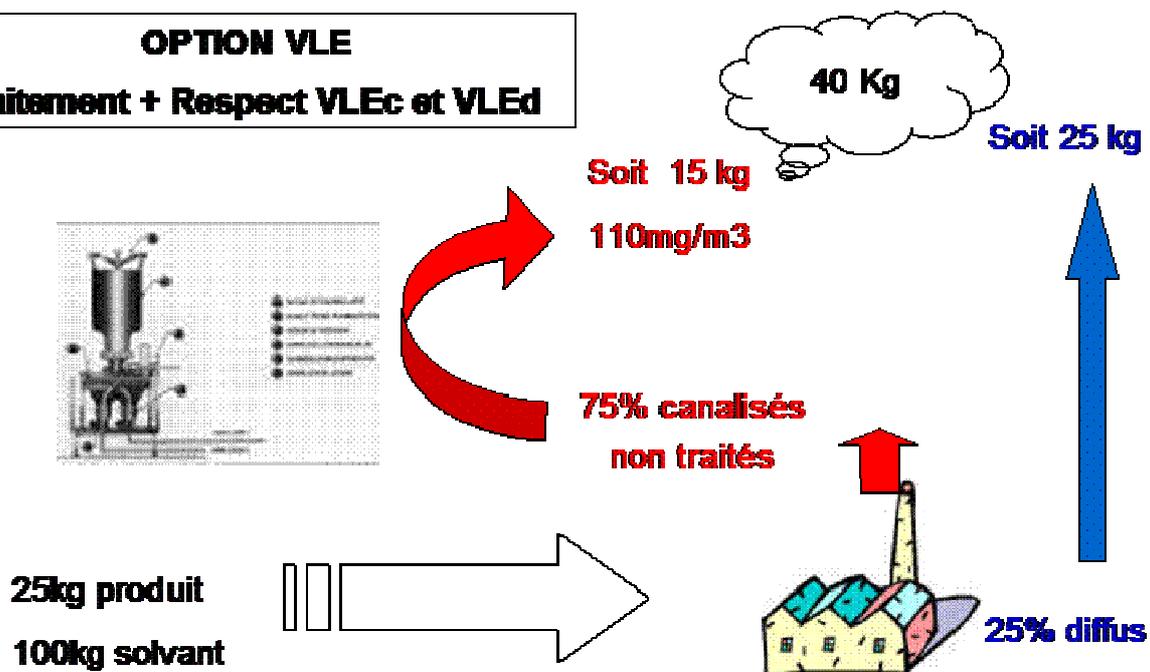
Les différentes options de prise en compte sont proposées dans le tableau ci-dessous et illustrées sur la page suivante :

Option choisie	Situation de départ		VLE		SME 1		SME 2		Réduction à la source
Quantité solvant consommée	100 kg		100 kg		60kg réduction 40% à la source		60kg réduction 40% à la source		40kg réduction 60% à la source
Rejet Diffus	40%	40kg	25%	25kg	20 %	12kg	40 %	24kg	40%
Rejet Canalisé	60%	60kg	75%	15kg	80%	28kg	60%	16 kg	60%
Traitement des COV	NON		OUI + respect 110mg/Nm ³ Réduction 80%		OUI Réduction 42%		OUI Réduction 55%		NON
Total rejet COV	100 kg		40 kg		40 kg		40kg		40kg

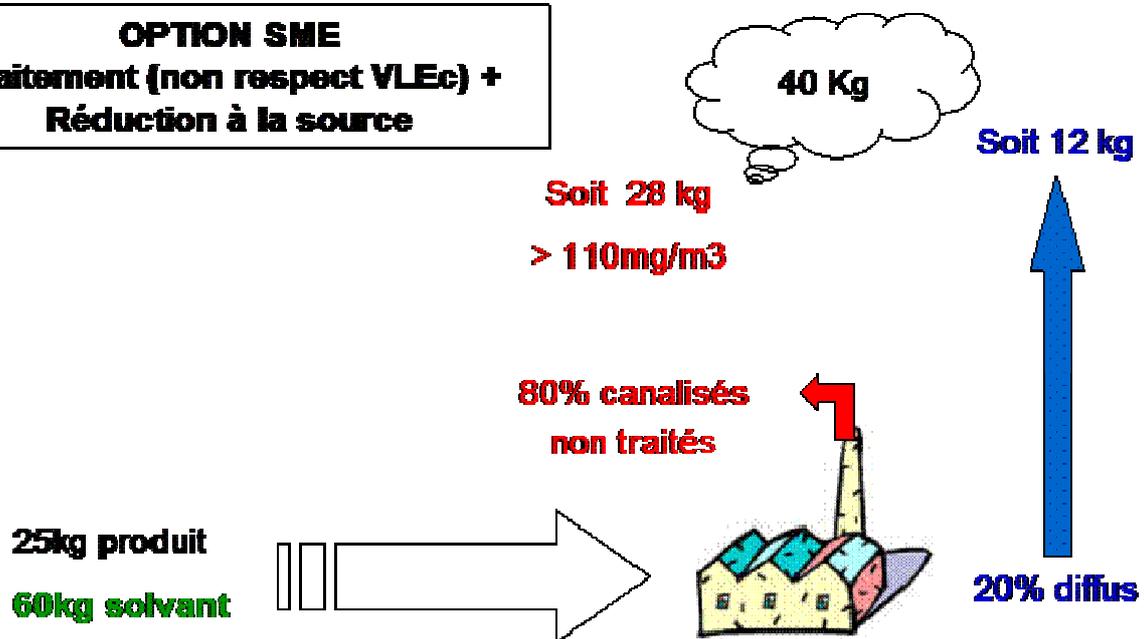
SITUATION DE DEPART



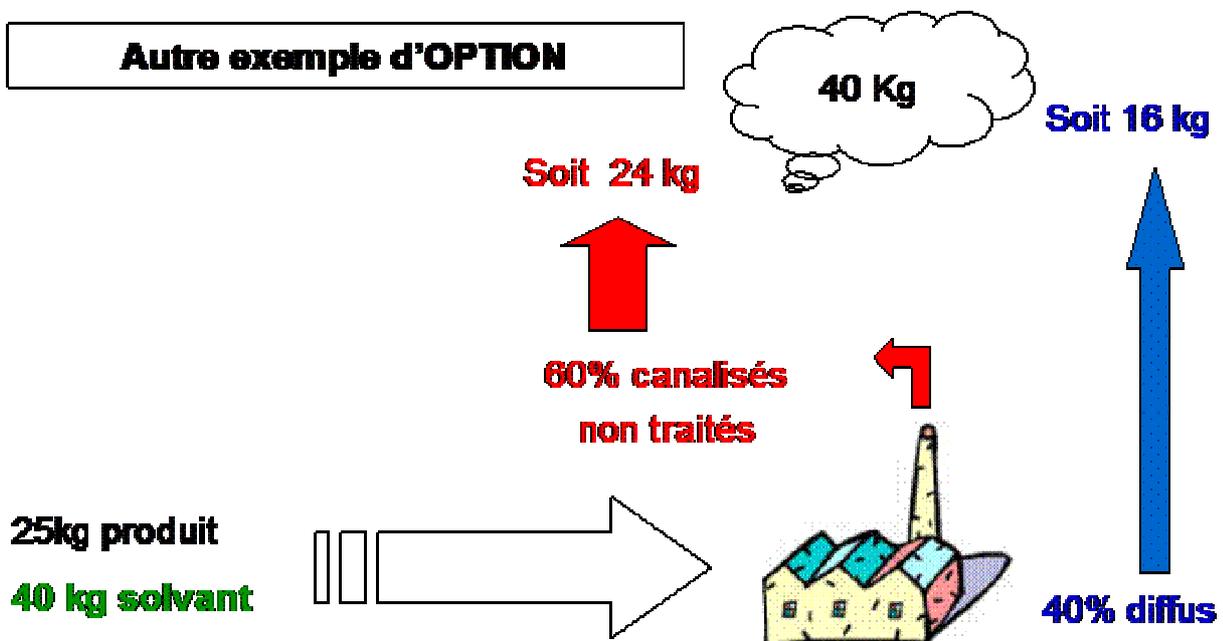
OPTION VLE Traitement + Respect VLEc et VLEd



OPTION SME
Traitement (non respect VLEc) +
Réduction à la source



Autre exemple d'OPTION



Surveillance des émissions

Le plan de gestion de solvants (PGS)

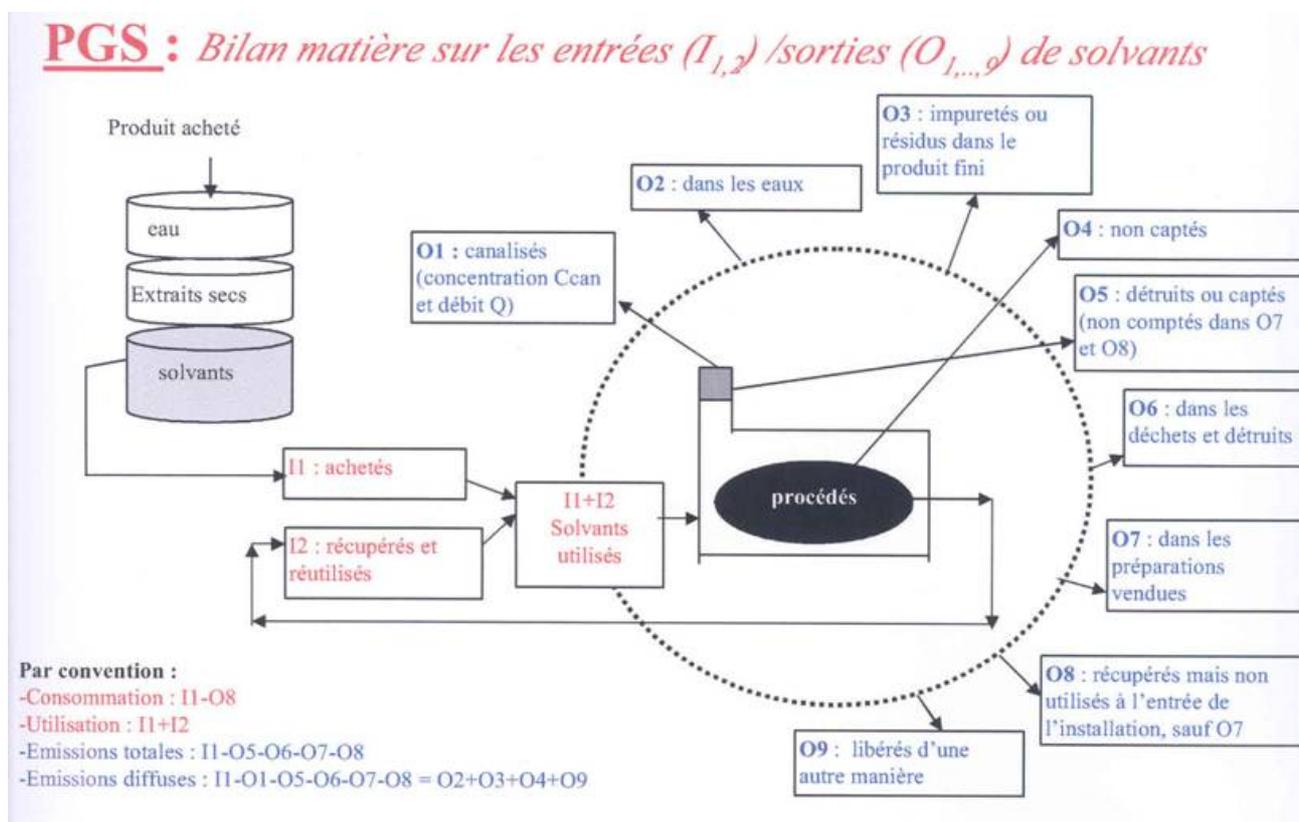
- mise en place obligatoire si **consommation > 1 t/an**
- transmission à l'inspecteur des ICPE et information sur les actions de réduction si **consommation > 30 t/an**

La surveillance en permanence obligatoire des rejets :

- si flux horaire maximal de COVNM > **15 kg/h** (cas général)
- si le flux horaire maximal de COVNM > **10 kg/h** (si équipement d'épuration des gaz chargés en COV nécessaire)
- si le flux horaire maximal de COVNM > **2 kg/h** (COV visés à l'annexe III, ou présentant une phrase de risques, ou composés halogénés)

La surveillance des effets sur l'environnement

- si rejets dans l'atmosphère > **150 kg/h** (20 kg/h dans le cas des COV visés à l'annexe III)



Source INERIS

Imprimerie (article 30-19°)	Impression sur rotative offset à sécheur thermique		VLEc = 15 mg/m ³ VLEd = 30%	
	Héliogravure d'édition :		VLEc = 75 mg/m ³	si la consommation est > 25 tonnes/an VLEd = 10% (installations autorisées après le 31/12/00) et 15% (installations autorisées avant le 01/01/01)
	Autres ateliers	VLEc = 75 mg/m ³	si la consommation est < 25 tonnes/an VLEd = 25%	si la consommation est > 25 tonnes/an VLEd = 20%
Revêtement adhésif (article 30-20°)	consommation < 5 t/an cas général = 110 mg/m ³ VLE fixée par AP ou arrêté-type		5 t/an < consommation < 15 t/an : VLEc = 50 mg/m ³ (150 mg/m ³ en cas de réutilisation) VLEd = 25% de la quantité de solvant utilisé	Consommation > 15 t/an : VLEc = 50 mg/m ³ (150 mg/m ³ en cas de réutilisation) VLEd = 20%
Revêtement sur un support en bois (article 30-21°)	consommation < 15 t/an VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP		15 t/an < consommation < 25 t/an : VLEc = 100 mg/m ³ VLEd = 25% de la quantité de solvant utilisée	consommation > 25 t/an VLEc = 50 mg/m ³ pour le séchage et 75 mg/m ³ pour l'application VLEd = 20%
Produit de préservation du bois (article 30-21°)	consommation < 25 t/an VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP ou arrêté-type		consommation > 25 t/an : VLEc = 100 mg/m ³ (sauf créosote) et VLEd = 45% ou 11 kg de COV par m ³ de bois imprégné	
Revêtement sur métal, plastique, textile, carton, papier (article 30-22°)	consommation solvants < 100 t/an VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP		100 t/an < consommation < 1 000 t/an VLEc = 110 mg/m ³ VLEd = 5% de la quantité de solvant utilisée	consommation > 1 000 t/an VLEc = 110 mg/m ³ VLEd = 3%
Emploi ou réemploi de caoutchouc (article 30-24°)	consommation < 15 t/an VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP		consommation > 15 t/an VLEc = 20 mg/m ³ (150 mg/m ³ en cas de réutilisation) VLEd = 25% de la quantité de solvant utilisé	
fabrication de bois et de plastique stratifié (article 30-26°)	consommation < 5 t/an cas général VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP		consommation > 5 t/an total des émissions < 30 g/m ²	
Laquage en continu (article 30-30°)	consommation solvants < 25 t/an cas général VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP		consommation solvants > 25 t/an VLEc = 50 mg/m ³ (150 mg/m ³ en cas de réutilisation) VLEd = 5% (installations autorisées après le 31/12/2000) et 10% (installations autorisées avant le 01/01/01) de la quantité de solvants utilisés	
Revêtement sur véhicules (article 30-33°)	consommation solvants < 10 t/an cas général VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP		consommation solvants > 10 t/an contraintes sur les émissions totales par type de matière traitée en kt de matière traitée	
Nettoyage de surface (article 30-36°) Solvants ordinaires	consommation solvants < 2 t/an cas général VLEc = 110 mg/m ³ VLEd fixée par AP		2 t/an < consommation solvants < 10 t/an VLEc = 75 mg/m ³ VLEd = 20% de la quantité de solvants utilisés	consommation solvants > 10 t/an VLEc = 75 mg/m ³ VLEd = 15% de la quantité de solvants utilisés
Nettoyage de surface (article 30-36°) Composés à phrases de risques et halogénés précités	consommation solvants < 1 t/an cas général VLEc = 2 ou 20 mg/m ³ , VLEd fixée par AP		1 t/an < consommation solvants < 5 t/an VLEc = 2 mg/m ³ (20 mg/m ³ pour les R 40) VLEd = 15% de la quantité de solvants utilisés	consommation solvants > 5 t/an VLEc = 2 mg/m ³ (20 mg/m ³ pour les R 40) VLEd = 10% de la quantité de solvants utilisés

b. Les plafonds d'émission nationaux.

Dans le cadre de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, adoptée à Genève en 1979, il a été signé à Göteborg, en 1999, un protocole relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique. Ce protocole résulte d'une approche qui a conduit à établir des plafonds d'émission pour chacun des pays adhérents à la Convention de Genève, à l'issue de travaux de modélisation visant à optimiser les coûts des efforts de réduction des émissions de polluants au niveau européen.

En suivant la même démarche « multi-polluants (SO₂, NO_x, COV et NH₃) et multi-effets », ces travaux ont été repris par la Commission européenne pour préparer la Directive relative « aux plafonds d'émission nationaux de certains polluants atmosphériques ». Des plafonds d'émission ont été fixés pour chacun des Etats membres pour les émissions de SO₂, NO_x, COV et NH₃, plafonds généralement plus contraignants que ceux établis dans le cadre du protocole de Göteborg.

Dispositif communautaire

La directive 2001/81/CE, adoptée le 23 octobre 2001 **fixe des plafonds d'émission nationaux pour certains polluants atmosphériques**. Le tableau ci-dessous présente les plafonds fixés par le protocole de Göteborg et la Directive européenne, comparés aux émissions de 2001 et de 1990. Les plafonds relatifs aux composés organiques volatils ne portent que sur les émissions anthropiques, pour lesquelles des mesures de réduction sont envisageables, à l'exclusion des émissions biotiques (dues aux forêts, aux cultures...) ; de manière cohérente, les données d'émission sont également limitées aux émissions anthropiques.

	ÉMISSIONS 1990 (données du protocole de Göteborg, non réactualisées)	ÉMISSIONS 2001 (1)	PLAFONDS du protocole de Göteborg	PLAFONDS de la directive 2001/81/CE
SO ₂	1 269 kt	610 kt	400 kt	375 kt
NO _x	1 882 kt	1 411 kt	860 kt	810 kt
COV	2 957 kt	1 674 kt	1 100 kt	1 050 kt
NH ₃	814 kt	779 kt	780 kt	780 kt

(1) Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France au titre de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance - format UNECE/NFR ; CITEPA ; décembre 2002.

Dispositif français

La France a engagé les travaux préparatoires nécessaires à l'élaboration de ce programme dès juin 2001, en confiant au CITEPA et à l'INERIS la réalisation d'une étude (« Optinec ») portant sur :

- l'évaluation des émissions à l'horizon 2010,
- l'examen des mesures envisageables de réduction des émissions, qu'il s'agisse des mesures de réduction à la source (mesures « techniques ») ou de mesures visant à réduire les émissions de manière indirecte, en modifiant le comportement des acteurs (mesures fiscales, instruments économiques, mesures incitatives...).

La directive européenne a été transposée par l'[arrêté du 8 juillet 2003](#) portant approbation du programme national de réduction des émissions de polluants atmosphériques (SO₂, NO_x, COV et NH₃) (JO du 30 octobre 2003 et BOMEDD n° 03/23).

2/ Sur la réduction des COV pour des aspects hygiène et sécurité

a. L'exposition aux risques CMR.

Si les VLE canalisées et diffuses dépendent du secteur d'activité concerné, elles dépendent surtout et avant tout de la toxicité des solvants/COV. Des VLE plus faibles sont dorénavant exigées pour les composés identifiés par certaines phrases de risque R ou listés dans l'annexe III de l'arrêté du 2 février 1998. Les phrases de risque R décrivent les risques (dont la toxicité) liés à l'utilisation des solvants/COV. Elles sont reportées sur les Fiches de Données de Sécurité (FDS) fournies avec les produits. Elles sont complétées par la classification distinguant les risques CMR (Cancérigène, Mutagène, Reprotoxiques c'est-à-dire toxique pour la reproduction) comme l'indique le tableau suivant :

Correspondance Phrases de Risques R classification CMR			
Catégorie CMR	1 « effets avérés »	2 « effets probables »	3 « effets possibles »
Symboles de danger	T-Toxique	T-Toxique	Xn-Nocif
Phrase de Risque : effet Cancérigène	R 45 ou R 49	R 45 ou R 49	R 40
Phrase de Risque : effet Mutagène	R 46	R 46	R 68
Phrase de Risque : effet toxique pour la Reproduction	R 60 ou R 61	R 60 ou R 61	R 62 ou R 63

Le tableau ci-dessous montre l'évolution des VLE à respecter suivant le type de COV :

Type de COV	VLE	Conditions d'application
Cas général	110 mgC/Nm ³ (éq. C)	Si flux > 2 kg/h
Annexe III*	20 mg/Nm ³ (masse réelle)	Si flux > 100 g/h
Halogénés R40*	20 mg/Nm ³ (masse réelle)	Si flux > 100 g/h
R45, 46, 49, 60, 61*	2 mg/Nm ³ (masse réelle)	Si flux > 10 g/h

* la VLE s'applique à la somme massique des COV

L'arrêté du 2 février 1998 et le décret CMR 2001-97 du 1er février 2001 demandent d'étudier en priorité le remplacement de ces solvants organiques par des "substances ou préparations moins nocives". Si le remplacement n'est techniquement pas réalisable il doit alors être justifié.

Même si des techniques de traitement existent, elles ne suppriment pas, pour les opérateurs, le danger lié à l'utilisation de ces solvants. A titre d'exemple, il est souhaité par les autorités que des produits cancérigènes, tel que le benzène, disparaissent des préparations et mélanges de solvants. **La suppression de ces solvants et leur remplacement par une technologie propre sans solvant (nouveaux procédés ou produits) ou par des produits solvantés beaucoup moins toxiques apparaissent donc comme des solutions prioritaires.**

III. LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE DEGRAISSAGE

Le Dégraissage industriel est une opération qui consiste à éliminer toutes les salissures présentes sur la surface d'un métal, dont les plus courantes sont les lubrifiants, les fluides de coupe, les particules solides et les huiles diverses.

L'objectif de cette opération est de rendre la surface physiquement propre afin d'assurer le bon déroulement des opérations suivantes (peinture, collage, contrôles, usinage, protection, expédition ...) et de garantir ainsi la qualité du produit fini.

Les principales techniques de dégraissage sont les suivantes :

- Dégraissage au moyen de solvants ininflammables (solvants chlorés)
- Dégraissage au moyen de solvants de classe A3 (solvants hydrocarbures, solvants oxygénés)
- Dégraissage au moyen de produits aqueux (lessives acides, neutres, basiques)
- Dégraissage par voie sèche (procédés émergents : CO₂ supercritique ou cryogénique, laser, plasma)

Pour répondre aux enjeux de la directive COV du 11 mars 1999, les industriels de la mécanique recherchent des solutions de remplacement au dégraissage par des solvants organiques, notamment les solvants halogénés tels que le Trichloréthylène ou le Perchloréthylène, qui sont toujours utilisés en raison de leur très grande efficacité dans de multiples applications industrielles.

Par ailleurs, il faut rappeler que le Trichloréthylène présente aussi des effets cancérigènes probables pour l'homme. Suivant en cela les recommandations de l'IARC, la CE l'a reclassifié T/R45 c'est-à-dire "Toxique/Peut causer le cancer", au lieu de Xn/R40 ou "Nocif/Effet cancérigène suspecté-preuves insuffisantes". Ce nouvel étiquetage comme "(CMR)" entraîne des limitations et prescriptions renforcées, sans toutefois en interdire l'utilisation.

Tout ceci incite donc les entreprises qui pratiquent des opérations de dégraissage mettant en œuvre des solvants, à réduire leurs émissions de COV et à trouver des solutions de substitution ou de réduction des risques pour la santé et l'environnement.

Dans ce contexte, la solution lessivielle est une alternative aux procédés "solvants" pour réduire les impacts environnementaux de l'activité dégraissage. Cette substitution fait d'ailleurs l'objet de nombreuses préoccupations sur le choix des produits de façon à obtenir le meilleur compromis technico-économique pour une application donnée tout en respectant les exigences environnementales sur le plan des rejets et de la limitation des déchets.

Connaître l'histoire amont du matériau et les traitements de surfaces réalisés en aval, constituera un atout important pour le choix du dégraissage.

IV. L'OPERATION DE DEGRAISSAGE : « Problématique »

De nombreux facteurs sont à prendre en compte pour le choix du couple "produit – procédé" :

- La nature du matériau,
- Les dimensions et la morphologie des pièces (avec ou sans trou borgne, possibilités de rétention du produit de nettoyage,...),
- Les cadences de production,
- La nature des salissures à extraire,
- Exigences de propreté, de protection anticorrosion,....

La somme de ces différents facteurs permet de qualifier "les besoins en nettoyage".

1/ Nature des salissures :

La surface d'une pièce industrielle est toujours souillée par différents polluants qu'il s'agira d'éliminer. On peut principalement distinguer six classes de salissures :

- les salissures provenant de produits solubles dans l'eau tels que les fluides aqueux pour le travail des métaux, produits de ressuage, des sels minéraux précipités, ...
- les oxydes métalliques tels que les traces de corrosion ou des oxydes produits lors du traitement thermique des pièces par exemple ;
- les résidus charbonneux : matières charbonneuses provenant de la dégradation de lubrifiants ...
- les produits base silicone : anti mousse à base de silicone, anti adhérents de projection de soudure ...
- les produits résiduels de collage ou d'étanchéité : mastics, traces d'adhésif, résine ou colle polymérisée ...
- les pâtes essentiellement minérales utilisées pour le polissage, le rodage,....

a. Les contaminations organiques

Ce sont les huiles, graisses ou émulsions, d'origine minérale ou synthétique, plus rarement végétale ou animale et plus ou moins dégradées par un vieillissement naturel ou cokéfiées.

On trouve souvent dans l'industrie les diverses huiles de coupe, de rodage et hydrauliques, lubrifiants, huiles solubles (macroémulsions, microémulsions et fluides synthétiques)...

Ces souillures grasses proviennent essentiellement :

- des opérations mécaniques d'élaboration et de mise en forme du matériau : usinages, opérations de déformation à froid (emboutissage, repoussage, étirage ...) ou à chaud (matricage, forgeage ...) ;
- des opérations de traitements thermiques et/ou thermo-chimiques (trempe, carbonituration ...) ;
- de la protection temporaire pendant les périodes de stockage ;
- de reliquats provenant d'un polissage ou même simplement d'empreintes manuelles lors de la manutention des pièces ...

b. Nature des matériaux à dégraisser

La connaissance des matériaux qui constituent la pièce est nécessaire pour définir les compatibilités et surtout les incompatibilités chimiques et/ou physiques vis-à-vis des agents dégraissants utilisés, comme par exemple, le phénomène de corrosion sur certains métaux ou la perte de caractéristiques de matières plastiques.

Ces matériaux peuvent être répartis selon deux grandes familles :

Les matériaux métalliques

Il est nécessaire de bien connaître la composition chimique de ces matériaux, car ils peuvent être facilement corrodés ou fragilisés, si des vérifications particulières ne sont pas réalisées.

Majoritairement utilisés en solutions alcalines, les produits lessiviels sont parfaitement adaptés au dégraissage des alliages ferreux, inattaquables dans cette zone de pH, mais posent parfois le problème de la corrosion de certains matériaux métalliques.

En effet, certains métaux ainsi que leurs oxydes se dissolvent à la fois dans des solutions acides et basiques. Les alliages légers (Al ...) mais également le zinc ou certains laitons (alliages Cu-Zn) appartiennent à cette catégorie de matériaux dits amphotères.

Ainsi pour éviter une attaque trop importante de la surface des matériaux, deux solutions peuvent être adoptées : l'emploi de solutions neutres ou l'addition d'inhibiteurs de corrosion dans le milieu.

Les matériaux organiques

Ces matériaux sont, pour la plupart, issus de la synthèse de chaînes carbonées fonctionnalisées en chimie organique et polymérisées.

Sous le terme de « matériaux organiques » sont regroupées différentes classes de matériaux, dont :

- Les polymères : thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères,
- Les composites à matrice organique,
- Les peintures et revêtements organiques.

c. Les dimensions des pièces et les cadences de production :

Ces facteurs vont plutôt conditionner le choix des procédés d'application du produit lessiviel. En effet, on peut citer les exemples suivants :

Les pièces de grande dimension sont plutôt nettoyées par aspersion pour limiter les volumes de lessives qui devraient être mis en jeu dans une installation par immersion.

Les pièces de morphologie très complexe sont dégraissées plus efficacement en panier dans une cuve par immersion avec un dispositif d'agitation du panier.

Les grandes cadences de production ne sont atteintes qu'avec des machines tunnel (aspersion ou immersion) ou des installations "multi-cuves" fonctionnant par immersion. Les machines dites "à chambre de travail" et fonctionnant par aspersion/immersion ont des cycles de nettoyage très longs.

d. Les exigences de propreté

Les exigences de propreté seront fonction du procédé situé en aval de l'opération de nettoyage. En effet, elles dépendront des processus suivants :

Nettoyage pour opérations de maintenance

Les exigences de propreté sont souvent faibles, il s'agit uniquement de nettoyer les pièces pour les démonter, les examiner, les réparer,....

Nettoyage interopération

Les exigences de propreté sont souvent faibles, l'objectif du nettoyage est d'extraire par exemple un fluide d'usinage qui serait incompatible avec l'opération suivante (usinage avec un fluide différent, manipulations diverses,...). Par contre, si le stockage des pièces est significatif, le produit lessiviel doit apporter une protection contre la corrosion.

Nettoyage pour usage spécifié

Il s'agit d'opération de nettoyage avant traitement de surface (dépôt électrolytique, chimique, sous vide,..) ou avant peinture ou collage. Sur ces opérations de nettoyage les exigences de propreté sont généralement très sévères et notamment en terme de propreté chimique (résidus d'huile, de graisse ou de minéraux sur les pièces) ou de propreté particulaire.

Il est à noter que plus les exigences de propreté seront sévères et plus les moyens de suivi de cette propreté (sur le fluide et sur les pièces) devront être performants.

V. LE DEGRAISSAGE LESSIVIEL

Ces dégraissages aqueux permettent d'éliminer le film huileux résiduel présent sur l'interface métallique et lui confèrent l'hydrophilie requise pour les traitements de surfaces ultérieurs.

Les phénomènes physicochimiques qui permettent d'éliminer les corps gras recouvrant les métaux sont principalement :

- Le mouillage de la surface,
- Le déplacement de la salissure,
- La division et la dispersion des particules.

Les solutions aqueuses peuvent être divisées en trois catégories de lessives (acides, neutres et alcalines), qui correspondent à des domaines d'utilisation différents, et qui seront présentées par la suite.

Le dégraissage en milieu humide met en œuvre, le plus souvent, des solutions alcalines dont l'action résulte d'une combinaison de mécanismes complexes et complémentaires : la saponification, l'émulsification, la dissolution ... qu'il convient d'examiner.

1/ Mécanismes de fonctionnement du dégraissage lessiviel

a. La détergence : action des tensioactifs

Un détergent est un composé chimique, généralement issu du pétrole, doté de propriétés tensioactives, qui le rendent capable d'enlever les salissures qui adhèrent sur un milieu solide, par leur mise en suspension ou en émulsion.

On peut distinguer deux étapes dans le processus de détergence :

Le décollement des salissures

En fonction de leur composition, les liquides possèdent des tensions superficielles très différentes (l'eau a une tension superficielle voisine de 70 mN.m^{-1} alors que les corps gras ou les huiles insaponifiables présentent des tensions variables entre 20 et 40 mN.m^{-1}).

Les tensioactifs ont pour objectif de migrer vers les interfaces huile ou graisse et surface métallique dans notre cas, et à diminuer les tensions superficielles interfaciales.

Ainsi, ils permettent une plus grande mouillabilité des surfaces métalliques par l'eau et favorisent par conséquent le décollement des salissures.

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils se présentent sous la forme d'une longue chaîne dont une extrémité polarisée est *hydrophile* (ou lipophile) tandis que l'autre extrémité apolaire est *lipophile* (ou hydrophobe).

Cette dernière se fixe donc facilement sur les graisses, l'autre restant en contact avec l'eau de la solution.

Les groupements polaires peuvent être chargés positivement, négativement ou neutres

On distingue par conséquent 4 groupes distincts de tensioactifs en fonction de la nature de leur groupement hydrophile : les anioniques, les cationiques, les non ioniques et les tensioactifs amphotères.

- **Les tensioactifs anioniques** : leur partie hydrophile est chargée négativement et ils sont principalement utilisés dans les lessives (figure 1.1).

Ils possèdent grâce à leur « tête » hydrophile, de bonnes propriétés dispersantes et antiredéposantes.

Exemple : les sulfonates, les sulfates, les carboxylates ...



Figure 1.1 : Schéma d'un tensioactif anionique
Source : BORER Chemie

- **Les tensioactifs cationiques** : leur partie hydrophile est chargée positivement et ils sont employés dans les milieux industriels et hospitaliers, en raison de leur propriété désinfectante (figure 1.2),
Exemple : dérivés de sels d'ammonium quaternaire ...



Figure 1.2 : Schéma d'un tensioactif cationique
Source : BORER Chemie

- **Les tensioactifs amphotères**, s'ionisant négativement (anions) ou positivement (cations), selon les conditions du milieu (figure 1.3),
Exemple : les bétaines ...



Figure 1.3 : Schéma d'un tensioactif amphotère
Source : BORER Chemie

- **Les tensioactifs non ioniques** sont bien adaptés au nettoyage des salissures telles que les huiles ou les graisses. Ils ne réagissent pas avec les ions calcium et magnésium, possèdent une moindre agressivité pour les matériaux à dégraisser et sont dotés d'un faible pouvoir moussant. La molécule ne comporte aucune charge (figure 1.4).
Exemple : les alcools gras, les éthers, les oxydes d'amine ...



Figure 1.4 : Schéma d'un tensioactif non ionique
Source : BORER Chemie

L'Emulsification

La présence des deux pôles hydrophile et lipophile sur la même molécule émulsifiante va permettre la formation d'agglomérats appelés micelles.

Les huiles seront alors dispersées dans la solution détergente sous forme de fines gouttelettes, et nous obtiendrons par conséquent un mélange stable de l'huile dans l'eau aussi appelé émulsion.

Les tensioactifs anioniques et non ioniques sont les plus employés pour le dégraissage lessiviel. Toutefois, soulignons que si les tensioactifs anioniques possèdent un bon pouvoir dégraissant et une bonne stabilité aux pH et températures élevées, ils présentent un pouvoir moussant élevé, sous forte agitation, ce qui limite leur utilisation au dégraissage par immersion.

La figure 3 représente un schéma simplifié qui montre l'élimination des huiles et des graisses d'un substrat.

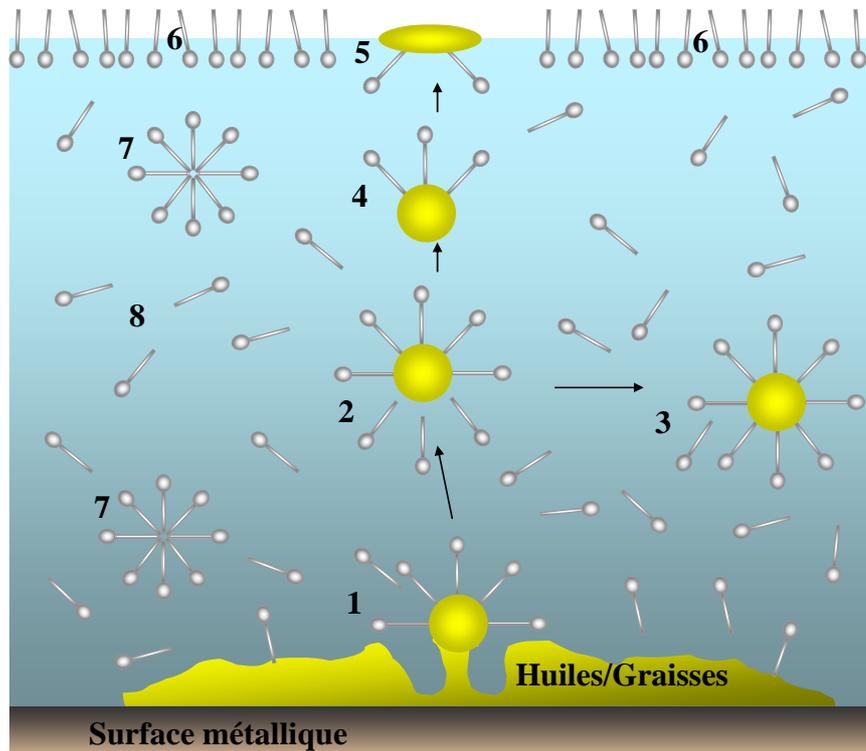


Figure 3 : Élimination des huiles et des graisses d'un substrat

Source : Société BORER Chemie

Description :

- 1 -> 2 -> 3 : Émulsion de l'huile ou de la graisse en formant une *micelle stable* (3) : **la lessive émulsionne.**
- 1 -> 2 -> 4 -> 5 : Émulsion de l'huile ou de la graisse en formant une *micelle temporaire* (2). Cette micelle se décompose peut de temps après et l'huile ou la graisse est libérée et remonte à la surface (5). **La lessive relargue.**
- 6 : Ajout de tensioactifs à la frontière des phases eau/air. Ceci baisse la tension superficielle de l'eau.
- 7 : Micelle de dépôt composé de tensioactifs non utilisés.
- 8 : Tensioactifs libres dans la solution lessivielle.

A partir de ces modes d'action, nous pourrions définir deux catégories de lessives :

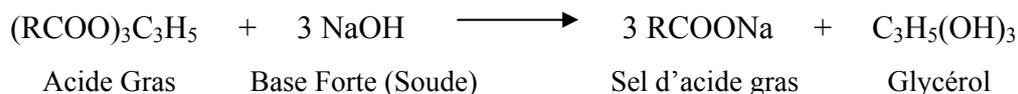
- Les lessives Émulsionnantes qui favorisent la mise en suspension d'un liquide, divisé en globules (huiles), au sein d'un autre liquide (solution lessivielle) avec lequel il peut se mélanger. Les huiles pourront ensuite être récupérées par centrifugation ou ultrafiltration.
- Les lessives Relargantes : les gouttes d'huiles s'agglomèrent et flottent en surface le plus souvent. Elles peuvent alors être collectées par des systèmes d'écumage, de déshuilage.

b. La saponification

La saponification est une réaction lente, exothermique et totale, spécifique des corps gras.

Au cours de cette réaction, des corps gras (graisses ou huiles) sont hydrolysés en milieu alcalin par une base, généralement de la potasse ou de la soude, sous une température élevée qui sert à accélérer la réaction de saponification.

L'hydrolyse des corps gras produit du glycérol et un sel d'acide gras qui constitue le savon. Ces composés seront par la suite éliminés lors des opérations de rinçage.



c. La Dissolution

Cette action correspond à la solubilisation complète d'un composé dans une phase liquide.

d. La Chélation

La **chélation** est un processus physico-chimique de formation d'un complexe, le chélate, à partir d'un complexant, dit chélateur (ou chélatant), et d'un métal, alors complexé, dit chélaté.

Le chélate se distingue du simple complexe par le fait que le métal peut se fixer au chélateur par au moins deux liaisons de coordination, à la manière d'une pince. Ce sont donc des complexes particulièrement stables.

La capacité de soustraire les éléments métalliques du milieu est appelée séquestration : on donne donc aux chélateurs le nom d'*agents séquestrants*.

Les chélatants tendent à éviter les problèmes de rinçage qui peuvent parfois survenir après un dégraissage alcalin et qui sont imputables à la qualité de l'eau utilisée.

En somme, un dégraissage chimique en phase aqueuse mettra en jeu plusieurs mécanismes dont le rôle consistera :

- à rompre la liaison huile - métal ou oxyde métallique en modifiant les énergies d'interaction et donc l'affinité de la macromolécule pour la surface ;
- à solubiliser les souillures grasses (cas des huiles saponifiables) et à les émulsionner (huiles insaponifiables) en évitant leur redéposition ultérieure sur la surface traitée.
Pour y parvenir, il conviendra de choisir un dégraissant et donc les réactifs chimiques en fonction de l'état de surface du matériau de base ;

2/ Formulation des lessives :

Les solutions aqueuses ne sont généralement constituées que de quelques pour-cent d'agents actifs dissous ou en suspension dans l'eau. Le concentré ne contient, en général, pas ou pas plus de 10 % de Composés Organiques Volatiles, notamment de solvants.

Il existe une gamme de produits couvrant pratiquement l'échelle des pH :

a. Les lessives Alcalines

Elles ont un **pH généralement supérieur à 9** et sont les détergents aqueux les plus utilisés.

Lessives	Alcalines faibles	Alcalines moyennes	Alcalines fortes
Utilisations	<i>Dégraissants interopérations</i>	<i>Pour tous métaux</i>	<i>Essentiellement pour les métaux ferreux</i>

Elles comprennent les agents actifs suivants :

- Des *Tensioactifs* (ou agents de surface) qui permettront de déterminer le caractère émulsifiant et le pouvoir détergent de la solution. Ils abaissent la tension superficielle entre deux surfaces et augmentent ainsi le mouillage des surfaces, enrobent les salissures, les détachent des métaux puis les maintiennent dispersées dans l'eau ;
- Des *Hydroxydes* sous forme de soude ou potasse qui sont par exemple indispensables pour la saponification ;
- Des *Silicates* pour leur *pouvoir émulsifiant*, leur *réserve alcaline* et leur *propriété anticorrosion* ;
- Des *Carbonates* qui sont des *sources d'alcalinité* et des *Borates* pour leur *pouvoir tampon*. Ils augmentent l'efficacité des tensioactifs en agissant sur le pH de l'eau ;
- Des *Phosphates* pour leur *pouvoir détergent et séquestrant* ;
- Des *Agents de Complexation, de Séquestration ou de Chélation* : qui permettent d'éliminer l'action néfaste des ions calcium et magnésium, présents dans l'eau, en formant avec ces cations un complexe soluble dans l'eau. Ils permettent également d'éviter l'agglomération d'enrichissement non soluble (abrasifs, pâtes à polir...), et d'augmenter la puissance de nettoyage des lessives contenant des alcalins et des tensioactifs. Il existe des chélatants faibles, qui forment des complexes labiles, et des chélatants forts, tels l'EDTA (acide Éthylène Diamine Tétra Acétique) qui peuvent former des complexes extrêmement stables.
- Des « *Solvants hydrosolubles* » tel que les éthers de glycols qui ont le pouvoir de *dissoudre les souillures grasses*. Ces composés peuvent présenter un risque lors de leur utilisation, il est donc préférable de posséder et connaître les Fiches Techniques et les Fiches de Données de Sécurité caractérisant les produits utilisés. Il est également nécessaire de se tenir informé de l'évolution de la réglementation au sujet de ces composés par la consultation par exemple des fiches toxicologiques fournies par l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité).
- Des *Inhibiteurs de corrosion*, *Agents Anti-mousse*, *Biocides*, *Agents hydrophobes (aide au séchage)* ;
- Divers autres additifs ...

b. Les lessives Neutres

Cette dénomination concerne les lessives très faiblement alcalines qui ont un **pH compris entre 7 et 9**. Elles sont principalement composées de tensioactifs et sont par conséquent employées en tant qu'*Additifs de détergents tensioactifs*

c. Les lessives Acides :

Ces lessives ont un **pH généralement inférieur à 7** et sont de manière générale, utilisées pour nettoyer des surfaces peu sales ou pour réaliser des combinaisons de techniques spécifiques à chaque industriel.

Lessives	Utilisations
Acides forts	<i>Dégraissage et Désoxydation combinée</i>
Acides moyens / faibles	<i>Dégraissage et Dégraissage Phosphatant</i>

Elles sont composées :

- ❖ D' Agents Tensioactifs ;
- ❖ D' Éléments Acides tel que l'acide phosphorique par exemple ;
- ❖ D' Inhibiteurs de corrosion, Agents Anti-mousse, Biocides, Agents hydrophobes ;
- ❖ D' Agents de Séquestration ou de Chélation ;
- ❖ De « Solvants hydrosolubles »; et de divers *autres additifs* ...

Le tableau 1, ci-dessous résume le rôle des principaux constituants d'une solution lessivielle.

Composants	LESSIVES ACIDES	LESSIVES NEUTRES	LESSIVES ALCALINES
<i>Substances Alcalines</i>	<i>Non</i>	<i>Non</i>	<u>Rôles</u> : Saponification des huiles, Alcalinité du milieu, Détergence, Inhibiteur <u>Exemples</u> : NaOH, KOH, Na ₂ CO ₃ , Na ₃ PO ₄ , Na ₂ SiO ₃
<i>Substances Acides</i>	<u>Rôles</u> : Acidification, décapage chimique <u>Exemple</u> : H ₃ PO ₄	<i>Non</i>	<i>Non</i>
<i>Tensioactifs (anioniques, non ioniques)</i>	<u>Rôles</u> : abaissent la tension superficielle de la solution <u>Exemple</u> : DDDBS (dodecyl benzène sulfonate de sodium), sulfonates, carboxylates, éthers ...		
<i>Complexants Séquestrants</i>	<u>Rôle</u> : Complexation des ions divalents (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ ...), Dispersants <u>Exemple</u> : Na ₅ P ₃ O ₁₀ , EDTA (sel sodique de l'acide éthylènediamine tétracétique), NTA (sel trisodique de l'acide nitrilotriacétique) ...		
<i>Solvants hydrosolubles</i>	<u>Rôle</u> : dissolution des souillures très grasses et difficiles à éliminer <u>Exemple</u> : Ethers de glycols		
<i>Silicates</i>	<i>Non</i>	<i>Non</i>	<u>Rôle</u> : Pouvoir émulsifiant, anticorrosion et réserve alcaline
<i>Carbonates</i>	<i>Non</i>	<i>Non</i>	<u>Rôle</u> : Source d'alcalinité ...
<i>Borates</i>	<i>Non</i>	<i>Non</i>	<u>Rôle</u> : Pouvoir tampon ...
<i>Phosphates</i>	<i>Non</i>	<i>Non</i>	<u>Rôle</u> : Pouvoir détergent et séquestrant
<i>Inhibiteur de corrosion, Agents antimousse, Biocides ...</i>	<u>Rôle</u> : Evite corrosion des matériaux, production de mousse, développement bactériens ...		

Tableau 1 : Rôle des principaux constituants d'un bain lessiviel

La variété des produits tant minéraux qu'organiques, présents dans une solution de dégraissage, explique la diversité des bains de dégraissage commerciaux, mis au point par les fournisseurs qui gardent naturellement la composition de leurs bains secrète.

Il n'en demeure pas moins que les produits de base présentent de fortes similitudes.

2/ Principales caractéristiques des lessives

Les particularités recherchées et à adapter aux problématiques de dégraissage peuvent être résumées de la manière suivante :

- Solubilité dans l'eau ;
- Pouvoir émulsifiant ou relargant, antiredéposition ;
- Réserve d'alcalinité pour maintien du pH constant ;
- Pouvoir moussant ;
- Pouvoir drainant (rinçabilité) ;
- Respect des surfaces traitées (innocuité) ;
- Traitement aisé des effluents produits ;
- Faible toxicité vis-à-vis de l'homme et de l'environnement ;
- Prix de revient ...

3/ Efficacité des produits lessiviels

L'efficacité du nettoyage en solution aqueuse dépend de l'association des quatre facteurs très importants :

Les caractéristiques de la solution lessivielle

Ce facteur constitue la base du procédé de nettoyage. En effet, l'action chimique de la lessive est directement liée à sa formulation.

La solution utilisée doit être adaptée d'une part au type de salissures à éliminer et aux matériaux à dégraisser et d'autre part à l'équipement employé.

La température

La température joue un rôle très important et varie suivant les procédés. Elle est cependant souvent comprise entre 40 et 80°C.

Elle exerce peu d'influence sur le mouillage mais son augmentation améliore l'adsorption des tensioactifs aux interfaces, accélère la cinétique des réactions chimiques (saponification...) et facilite l'action séquestrante de certains adjuvants (phosphates ...).

L'agitation mécanique

Elle a une action très importante en maintenant en suspension dans la solution aqueuse les salissures présentes sur la surface du substrat à dégraisser.

L'énergie mise en jeu provient soit de l'opérateur (dégraissage manuel), soit d'un procédé mécanique (ultrasons, agitation motorisée, agitation par air déshuilé ...)

Tout supplément d'énergie mécanique apportée à un système détersif permet de réduire la température de fonctionnement ainsi que la durée du cycle de nettoyage.

La durée du nettoyage

Il paraît évident que l'efficacité du nettoyage dépend du temps de contact entre le substrat et la solution de nettoyage. Nous observerons, le plus souvent :

- soit un temps de séjour maximal en fonction des exigences de productivité des procédés industriels,
- soit un temps de séjour de courte durée avec des apports supplémentaires d'énergie mécanique ou une augmentation de la température de nettoyage.

Il faudra être prudent car une durée de nettoyage trop importante n'améliorera pas la qualité du dégraissage mais pourra favoriser la corrosion des pièces métalliques.

Enfin, la durée du nettoyage est directement dépendante des trois facteurs précédents.

Nota : L'optimisation de l'efficacité d'un dégraissant nécessite de trouver le meilleur compromis pour ces 4 paramètres. Cette phase essentielle, dans la démarche de choix d'un produit, engendrera des compromis différents selon les applications.

VI. TECHNIQUES DE MISE EN ŒUVRE DES NETTOYANTS AQUEUX

Comme il a été vu précédemment, l'agitation mécanique et la température d'opération jouent un rôle crucial dans le nettoyage aqueux, et c'est le type d'équipement utilisé qui va déterminer la nature de ces deux paramètres lors du nettoyage.

Les critères de qualité requis aujourd'hui dans l'industrie nécessitent une maîtrise et une uniformité des procédés auxquelles le nettoyage n'échappe pas et l'automatisation représente le moyen le plus sûr de s'assurer de répondre à ces exigences. Les systèmes de nettoyage industriel de pièces sont donc le plus souvent automatisés à des degrés divers, du transfert manuel des pièces entre chaque étape du procédé jusqu'au système continu où les pièces sortant de l'étape précédente sont nettoyées, rincées et séchées selon les besoins, et continuent leur cycle dans l'opération suivante sans intervention humaine.

On peut distinguer aujourd'hui deux grandes catégories d'équipements, utilisés pour nettoyer des pièces métalliques au moyen de détergents :

- d'une part les *procédés adaptés à des flux de pièces faibles ou modérés*, comme par exemple les appareils utilisés dans les ateliers de maintenance, et qui fonctionnent en général par « batch »;
- d'autre part les *systèmes de nettoyage de pièces qui font partie intégrante du procédé industriel*, qui sont adaptés à de grands flux de pièces et peuvent fonctionner en continu ou par lot (cuves) en fonction du type de nettoyage spécifiquement utilisé.

1/ Le nettoyage mobile

a. À la main :

Le nettoyage purement manuel au moyen d'une éponge ou d'un chiffon, ou encore par simple ruissellement de la solution, est très peu employé industriellement. Il peut être utilisé pour de petites quantités de pièces. Considérant le faible ratio de bain, la préparation utilisée doit posséder un fort pouvoir mouillant et émulsifiant.

Cette méthode est limitée au nettoyage de pièces modérément souillées et pour un besoin ponctuel.

b. À la lance (« power washing ») :

Les pièces de grande taille, difficiles à déplacer, peuvent être nettoyées au moyen d'une lance haute pression (100-200 bars) qui projette la solution nettoyante, chauffée ou non, à la surface de la pièce.

La présence de mousse est bénéfique dans ce cas puisque le temps de contact entre la solution et la pièce est allongé. Le nettoyage à la lance peut également s'effectuer par projection de vapeur au lieu de la solution.

c. Le nettoyage sur fontaine

Le système de fontaine de nettoyage est le système le plus répandu dans l'industrie pour le nettoyage à petite échelle. Il consiste en un évier typiquement de dimensions 60 cm de large sur 1 m de long, reposant sur un réservoir contenant la solution nettoyante (figure 4).

Les pièces sont placées dans l'évier et la solution est appliquée par pompage à l'aide d'un système de robinet ou d'un conduit terminé par une brosse. Un drain est relié au réservoir et la solution nettoyante est à nouveau pompée vers le conduit d'application.

Le nettoyage est effectué par l'opérateur qui applique la solution et frotte la pièce au moyen d'une brosse ou d'un outil similaire.

Ces fontaines peuvent être construites en plastique ou en métal et la taille du réservoir peut varier de quelques dizaines à quelques centaines de litres. La préparation utilisée, doit posséder de bonnes propriétés de mouillage et d'émulsion.

Ce type d'équipement est généralement recommandé pour des salissures faibles à modérées, ou qui n'ont pas eu le temps de se fixer sur la pièce (par exemple, des pièces laissées à l'air pendant une longue période avant le nettoyage seraient difficilement nettoyées).

Notons que certains appareils actuellement sur le marché possèdent des systèmes de purification qui séparent en partie les salissures de la solution nettoyante écoulée dans le drain avant son retour vers le réservoir de stockage, permettant l'allongement de la durée de vie de la solution.



Figure 3 : Fontaine de nettoyage

Source : Bilans de connaissances – IRSST
Université de Montréal

Un Système microbien ou enzymatique peut parfois être utilisé en complément :

Une colonie de bactéries est maintenue en vie dans le système et libère des enzymes qui vont « digérer » les salissures hydrocarbonées en suspension ou dissoutes dans la solution de nettoyage, les produits de la digestion étant l'eau et le dioxyde de carbone.

Elles permettent d'allonger considérablement la durée de vie de la solution de nettoyage.

Les préparations sont généralement neutres et peu agressives pour maintenir en vie la colonie de microbes, et possèdent également un fort pouvoir émulsifiant pour faciliter l'accès des enzymes aux salissures.

Un système enzymatique est le plus souvent constitué d'un filtre contenant la culture microbienne et placé en aval du drain de l'évier.



Figure 4 : Fontaine lessivienne biologique - *Source* : Clean 3

2/ Le nettoyage par immersion (ou traitement « au trempé »)

a. Système classique :

Les systèmes d'immersion à petite échelle (cf. figure 5) sont constitués d'un réservoir contenant la solution de nettoyage et équipés d'un double fond permettant leur utilisation comme une fontaine, ou, en soulevant le double fond, de laisser tremper les pièces dans la solution. Les pièces souillées sont immergées dans le réservoir un certain temps pour laisser agir le détergent, souvent moussant, puis la finition est effectuée à la main dans la partie fontaine du système. La température d'opération varie pour ces systèmes entre 40 et 50 °C. Certains appareils à immersion sont équipés de systèmes mécaniques d'oscillation ou encore de buses immergées, fournissant de l'énergie mécanique supplémentaire au système détergent.



Figure 5 : Systèmes à Immersion

Source : Bilans de connaissances – IRSST – Université de Montréal

Pour des besoins de production ou d'automatisation, le système d'immersion est en général constitué d'une série de cuves dans lesquelles les pièces séjournent successivement (figure 6). Suivant les cas, on retrouve une cuve de pré-lavage, une ou plusieurs cuves de nettoyage, et une ou plusieurs cuves de rinçage. Les bains sont fréquemment chauffés entre 50°C et l'ébullition. Cependant, il existe des produits de dégraissage qui travaillent à basse température.

Les temps de trempage sont généralement assez longs (5 à 30 minutes).

Le transfert entre les cuves peut s'effectuer en continu par un système de monorail par exemple ou encore par lot, de façon manuelle avec ou sans l'assistance d'un système élévateur.

L'immersion a lieu en bain mort ou en bain agité. L'agitation est assurée par différents moyens tels qu'un agitateur mécanique, une pompe de circulation, l'injection d'air surpressé ou l'action des ultrasons.



Figure 6 : Système de nettoyage par immersion multi-cuves

Source : Mécanolav

b. Système à ultrasons :

Les pièces à nettoyer sont immergées dans la solution dégraissante et une importante quantité d'énergie mécanique est fournie par la création d'ondes ultrasoniques dans la solution de nettoyage. C'est pourquoi les systèmes ultrasoniques sont très adaptés au nettoyage des pièces de géométrie complexe ou pour l'arrachement de particules.

Ainsi un ou plusieurs transducteurs fixés sur les parois du réservoir émettent dans la solution des ondes acoustiques, créant dans l'eau une succession de zones de dépression et de surpression. Les zones de dépression favorisent la création de microbulles de vapeur qui explosent ensuite dans les zones de surpression, provoquant au niveau microscopique des conditions pouvant atteindre 20 000 °C et 600 bar. Ce phénomène, appelé cavitation, fournit une énergie mécanique considérable au système nettoyant.

La fréquence ultrasonore influence la taille des bulles de cavitation et l'intensité de leur implosion. Ainsi, pour les applications de dégraissage et autres applications nécessitant le décapage des surfaces à nettoyer, les ondes ultrasonores sont générées avec des fréquences de l'ordre de 20 à 40 kHz. Dans ce domaine de fréquence, la puissance ultrasonore utilisée est de l'ordre de 10 à 20 W/litres de bain et la température de l'ordre de 40 à 60 °C. Les cycles de nettoyage peuvent durer de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes.

3/ La cabine à aspersion

Les pièces sont chargées dans un panier à l'intérieur d'une enceinte en acier et subissent un cycle de lavage de durée variable en général entre 5 et 45 minutes (Figure 7). L'énergie mécanique est fournie par aspersion de la solution sur les pièces par des buses à l'intérieur de la machine.

L'absence de contact manuel permet d'utiliser des températures supérieures vis-à-vis des systèmes décrits précédemment (en général entre 50 et 90 °C), et les pressions d'aspersion se situent aux alentours de 2 à 3 bars avec quelques systèmes fonctionnant à des pressions plus élevées.

Les préparations détergentes utilisées doivent contenir des inhibiteurs de mousse pour prévenir son accumulation et d'éventuels débordements dans le système. Elles sont pour la plupart de tendance relargante. En outre, un déshuileur est intégré à l'installation.



Figure 7 : Système à Aspersion

Source : Cetim

Concernant les **éléments de grande dimension**, cette technique d'aspersion n'est efficace que pour les pièces qui présentent une géométrie régulière ou nécessitant des aménagements spécifiques.

Le nettoyant aqueux est pulvérisé sur les pièces à partir de plusieurs buses situées dans une machine ou le long d'un parcours dans un système fonctionnant en continu appelé tunnel (figure 8).

L'aspersion peut se faire également à la lance avec de la lessive seule ou par projection mixte de vapeur et de lessive sous 30 ou 40 bars.

Suivant leur taille, les pièces peuvent être transférées entre les compartiments du système par un convoyeur ou par un système de monorail pour des grandes pièces.

Les temps de traitement sont généralement plus courts que pour l'immersion.

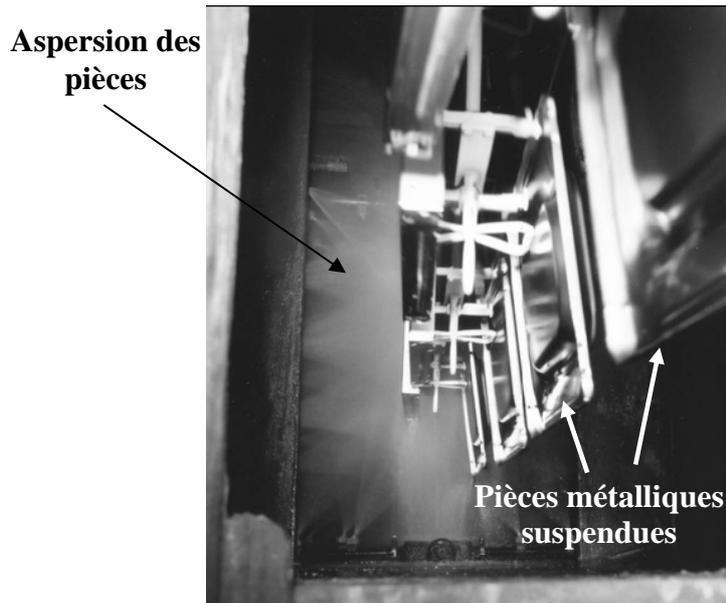


Figure 8 : Pièces entrant dans un système automatisé à aspersion
Source : Bilans de connaissances – IRSST – Université de Montréal

4/ Les machines à chambre de travail

Ces machines possèdent une chambre de travail dans laquelle les pièces sont généralement introduites en panier. Les différents fluides de nettoyage (dégraissages et rinçages) sont contenus dans des cuves et ils sont transférés dans la chambre de travail au moyen de pompes.

L'avantage de ce type d'installation est de pouvoir, sur un même cycle de nettoyage, effectuer de l'aspersion et de l'immersion des pièces avec différents procédés d'agitation (brassage, ultrasons, agitation et rotation du panier, ...).

Par contre, ces machines ont des temps de cycle relativement longs (toutes les étapes de la gamme de lavage s'effectuent dans la même chambre).



Figure 9 : Machine à chambre de travail
Source : Mecanolav

Le graphique synthétique présenté en figure 10 ci-dessous, indique sommairement le choix de la technique de mise en œuvre des nettoyants aqueux en fonction de la quantité et de la taille des pièces à dégraisser.

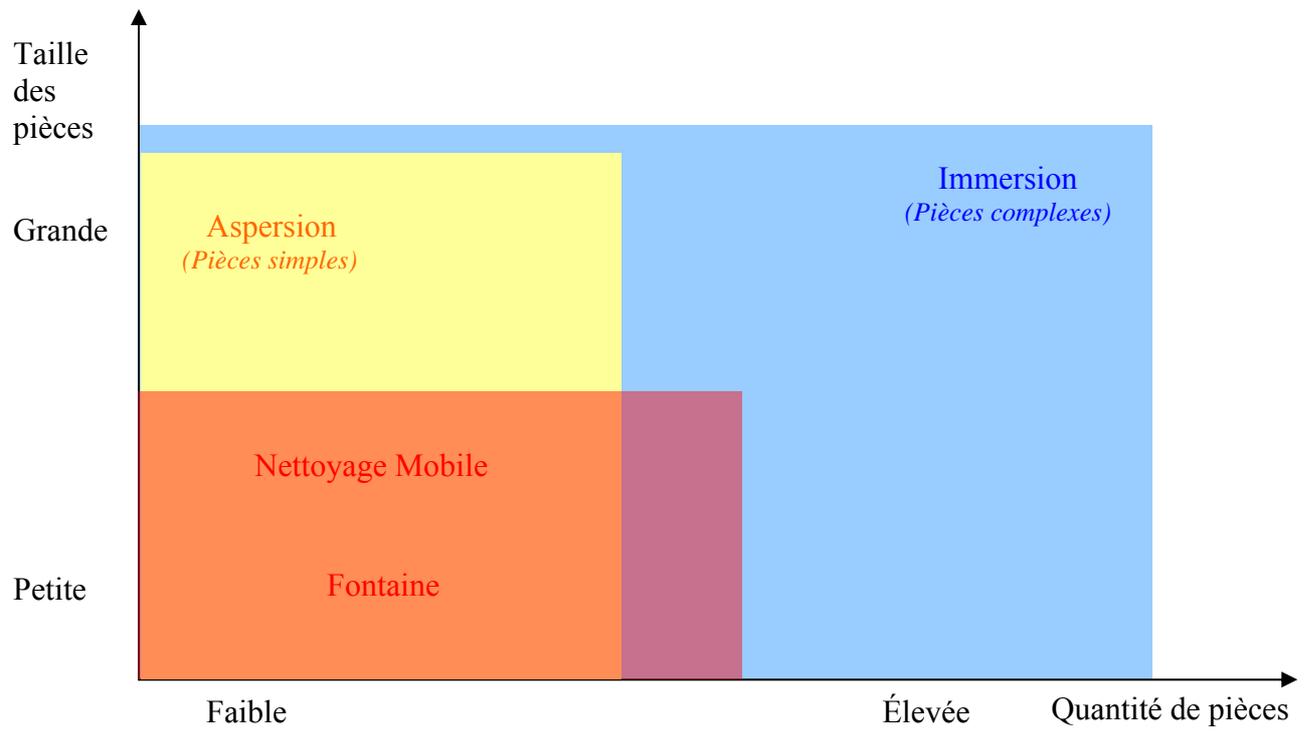


Figure 10 : Graphique synthétique du choix de la technique de mise en œuvre des lessiviels

VII. LES RINCAGES

Une ligne de traitements de surface est une succession de traitements chimiques ou électrolytiques, séparés par des rinçages. Les rinçages ont donc une double vocation :

- débarrasser les pièces de leur pellicule d'entraînement du bain après immersion,
- jouer le rôle de barrière antipollution entre deux opérations consécutives.

Après immersion dans un bain de traitement ou aspersion, le métal traité est recouvert d'un film de solution « concentrée » dont l'épaisseur dépend des caractéristiques de la solution mais également de celles du matériau.

Rincer une surface consiste donc à diluer cette fine pellicule de solution, c'est à dire à diminuer la concentration du squelette minéral de la solution mais également à déstabiliser les émulsions.

Pour améliorer le rinçage, il convient d'associer l'effet de dilution avec une agitation (mécanique ou par injection d'air déshuilé), en augmentant la vitesse de diffusion des espèces en solution par chauffage des rinçages ou en intervenant sur le rapport de dilution (rapport entre la concentration du bain et la concentration du rinçage).

La fonction rinçage occupe une place particulière dans les opérations de traitements de surface pour deux raisons essentielles :

- La qualité du produit fini peut dépendre de la qualité du rinçage,
- Les rinçages sont une des principales sources de rejets liquides.

Il conviendra donc de bien gérer la fonction rinçage car une forte consommation d'eau n'est pas synonyme de qualité de rinçage.

L'arrêté du 30 juin 2006 relatif aux ateliers de traitement de surface vise à limiter la consommation d'eau en limitant la consommation maximale à 8 litres / m² par fonction de rinçage.

La qualité de l'eau utilisée pour les rinçages et pour les bains de dégraissage doit être définie suivant le niveau de propreté souhaité et le devenir du matériau dégraissé.

Il est nécessaire d'être prudent car l'eau contient souvent de nombreux minéraux qui peuvent poser des problèmes au sein du processus de traitement tel que :

- La *production de tartre* qui va s'incruster dans les buses, les cuves ... et limiter la durée de vie des bains.
- Les *dépôts sur les pièces* : le savon échange ces ions sodium avec les ions calcium présents dans l'eau. Il y a par conséquent formation de savons de calcium insolubles d'où dépôts de traces blanches sur les pièces.
- Il est nécessaire, pour éviter ces dépôts, d'employer des agents complexant dans la solution.
- Les *chlorures* qui provoqueront la corrosion de certains métaux...

Selon la criticité de ces problèmes potentiels, le choix de l'eau d'alimentation des bains de dégraissage et de rinçage, devra s'orienter vers l'utilisation de l'eau du réseau ou d'une eau déminéralisée par osmose inverse ou par l'utilisation de résines échangeuses d'ions.

Les eaux de rinçage usées contenant moins de polluants que les eaux de dégraissage, peuvent être réutilisées de plusieurs manières :

- Incorporation de l'eau de rinçage dans les bains de dégraissage pour compenser le liquide qui s'évapore lors des traitements à chaud (vérifier les concordances avec les vitesses d'évaporation des liquides) ;
- Traitement en continu sur des résines échangeuses d'ions pour capter les polluants ;
- Traitement des eaux avec un évaporateur et recyclage du distillat ;
- Installation d'une station de détoxification physicochimique (pour les quantités élevées d'eaux de rinçage usées).

Plusieurs structures de rinçages sont exploitées en pratique :

Le rinçage statique

Il consiste en un pré-rinçage (rinçage mort) qui sert à retenir une partie de la pollution en provenance du bain de traitement (figure 11). Il n'est pas alimenté en continu mais périodiquement renouvelé.

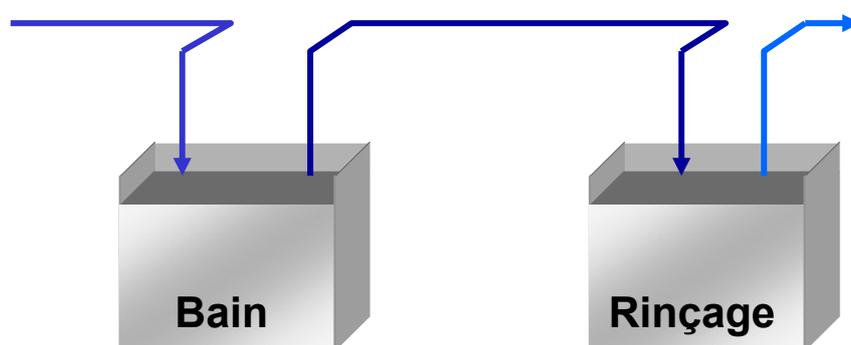


Figure 11 : Schéma du rinçage statique
Source : Cetim

Le rinçage par aspersion

Ce rinçage qui permet d'améliorer la qualité du rinçage grâce à l'effet hydromécanique et peut être réalisé en combinaison avec un rinçage au trempé.

Ce type de rinçage est très efficace tout en consommant très peu d'eau.

Le rinçage simple courant

Cette méthode est la plus simple d'utilisation et se compose d'une seule cuve de rinçage courant après le bain de traitement (figure 12). L'inconvénient majeur de cette technique est la quantité élevée d'eau nécessaire. De ce fait, cette méthode ne peut être envisagée que si les entraînements sont très réduits ou les bains peu chargés.

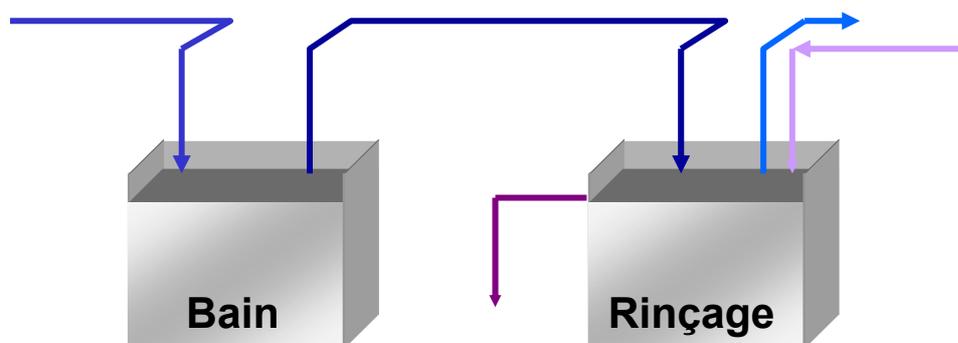


Figure 12 : Schéma du rinçage courant simple
Source : Cetim

Le rinçage multiple en série

Ce **rinçage**, aussi appelé rinçage cascade, est la configuration la plus fréquemment rencontrée dans les installations de traitements de surface.

L'arrivée d'eau se situe dans la dernière cuve de rinçage et traverse en cascade les différentes cuves de rinçages jusqu'à la première. L'eau peu chargée circule donc à contre-courant du transfert des pièces rincées (figure 13). L'économie d'eau obtenue grâce à l'augmentation du nombre des cuves de rinçage est importante.

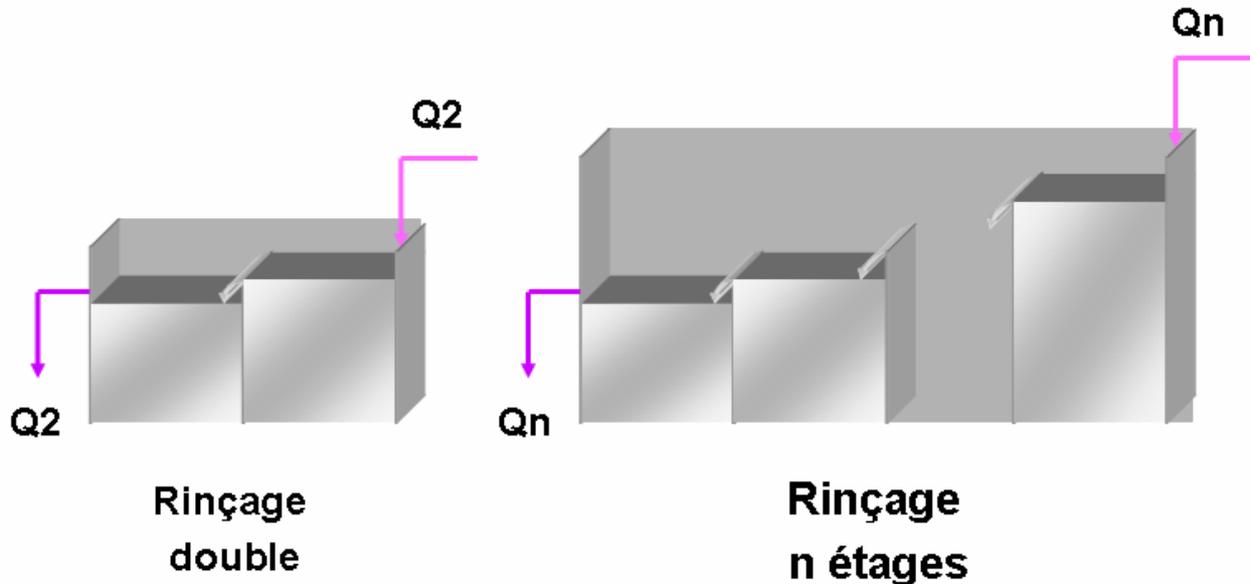


Figure 13 : Schéma du rinçage multiple en série

Source : Cetim

Dans ce type de rinçage, le rapport de dilution (concentration du polluant dans le bain divisé par la concentration du polluant dans le dernier rinçage) est régi par la formule :

$$Rd = (Q/q)^n$$

Où Q = débit du rinçage
 q = entraînement par les pièces
 n = nombre de cascades

A titre d'exemple, pour un entraînement de 0.14 l/m^2 et un rapport de dilution de 5000 (valeur couramment rencontrée en dégraissage), le débit de rinçage est de :

- 1400 l/m^2 pour un rinçage simple
- 14 l/m^2 pour un rinçage cascade double
- 3 l/m^2 pour un rinçage cascade triple

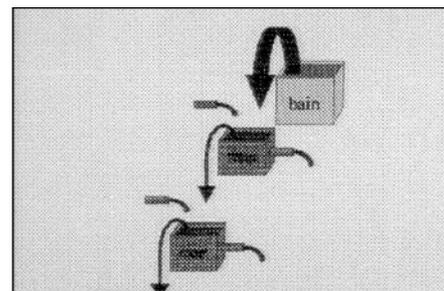
La réglementation impose 8 l/m^2 par fonction de rinçage.

Le rinçage multiple en parallèle

Chaque cuve de rinçage est alimentée séparément et en parallèle (figure 14). Même si la qualité de rinçage est bonne, ce type de rinçage est rarement utilisé dans l'industrie car il consomme énormément d'eau.

Figure 14 : Schéma du rinçage multiple en parallèle

Source : www.technologies-propres.com/pdf/traitementdesurface.pdf



Un séchage minutieux est généralement nécessaire après les opérations de rinçage.

C'est la suite du procédé industriel suivant le dégraissage qui définira le besoin et le degré de séchage à atteindre. Plusieurs procédés pourront être employés tels que l'utilisation d'air comprimé, les vibrations, , la centrifugation, le séchage en étuve, l'exposition aux Infra Rouge, le soufflage d'air chaud, le séchage sous vide, ...

Nota : Les techniques de séchage par soufflage présentent l'avantage "d'éjecter" le liquide présent sur les pièces avant de l'évaporer limitant ainsi les traces de résidus d'évaporation sur les pièces.

VIII. GESTION DES BAINS DE DEGRAISSAGE

Pour que l'opération de dégraissage soit efficace, il est nécessaire de réaliser une bonne gestion des bains à l'aide de techniques diverses et de contrôles périodiques. Différentes méthodes sont également disponibles pour évaluer par la suite la qualité de ce dégraissage.

1/ Méthodes de suivi du bain

La composition exacte d'un bain de dégraissage industriel est quasiment impossible à obtenir à partir des analyses car les bains commerciaux contiennent toujours de grandes quantités de constituants différents et le vieillissement du bain ne peut pas être évalué de manière précise.

Les paramètres de contrôle souvent utilisés sont les suivants :

a. Paramètres généraux

- L'aspect, la couleur, l'odeur du bain,
- La température (plage de température d'utilisation optimale spécifique à chaque lessive),
- Le pH,
- La densité à température ambiante,
- Comptage ou dénombrement de bactéries, moisissures ... par microtests,
- La concentration en MES.

b. Concentration en Huile

Cette manipulation consiste à réaliser un « Cassage acide » : on introduit un échantillon de bain et un acide (acide sulfurique ou acide chlorhydrique) dans une fiole jaugée et on chauffe à 80°C. On casse ainsi l'émulsion et l'huile plus légère que l'eau remonte donc à la surface. Une lecture sur la fiole nous permettra par la suite d'évaluer le volume d'huile relarguée et ainsi estimer la quantité de polluants organiques du bain.

La limite de changement du bain se situe vers 8 et 10 g d'huile par litre de lessive

c. Dosage Chimique Volumétrique de la concentration en lessive

C'est le paramètre le plus pertinent pour le suivi d'un bain lessiviel. En effet, le formulateur indique une plage de concentration à respecter pour garantir la meilleure efficacité de son produit. Il est donc important de vérifier très régulièrement cette concentration en produit lessiviel.

L'analyse repose sur le principe du dosage acido-basique qui consiste à neutraliser une base par un acide ou inversement. On prépare pour cela une dilution d'un volume bien défini du bain dans de l'eau pour le doser, sous agitation, par une solution de concentration connue (acide pour doser une base et base pour doser un acide). A l'équivalence, on constate un saut de pH qui peut être caractérisé par le virage d'un indicateur coloré introduit dans la solution en très faible quantité (2-3 gouttes). On peut également déterminer la fin de la réaction en suivant la valeur du pH à l'aide d'un dosage pHmétrique qui donne des résultats plus fiables.

Dans la réaction de neutralisation, un équivalent d'acide réagit avec un équivalent de base pour donner un équivalent de sel ; lorsque le calcul s'effectue de façon molaire, cela veut dire qu'il faut tenir compte des coefficients présents dans la réaction de neutralisation. A la neutralité, la relation $C_a V_a = C_b V_b$, entre respectivement le titre et le volume de l'acide et le titre et le volume de la base, permet de calculer la concentration recherchée.

Les formulations commerciales sont fournies avec une méthode d'analyse intégrant le calcul simple de la concentration en produit par l'application d'un coefficient.

d. Dosages Spectrocolorimétriques

Des Phosphates

Les composés phosphorés présents dans le bain sont généralement sous la forme d'orthophosphates et de polyphosphates. Les polyphosphates étant transformés par hydrolyse acide en orthophosphates, ce seront ces derniers qui seront recherchés lors des analyses.

Les phosphates en solution acide et en présence d'ammonium donnent un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleue, susceptible d'un dosage colorimétrique ($\lambda = 608 \text{ nm}$).

Des tensioactifs

Ils forment, sous certaines conditions, un complexe coloré en solution aqueuse, extractible par du chloroforme et susceptible d'un dosage spectrocolorimétrique. Le mode opératoire différera en fonction de la nature du groupement polaire hydrophile : tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques.

c. La Carbonatation

Ce paramètre est uniquement valable pour les lessives alcalines et en mode aspersion.

Lorsque la solution est projetée sur les pièces à traiter, la soude caustique de la lessive entre en contact avec le gaz carbonique présent dans l'air. Il y a alors formation de carbonate de sodium qui engendre des pertes en efficacité du bain dans le temps.

Plus l'aspersion sera importante, plus les pertes en efficacité seront importantes.

Ce phénomène peut également être observé lorsque le bain est agité par injection d'air déshuilé.

2/ Techniques d'évaluation de la propreté des pièces dégraissées

La mesure périodique de cette propreté sera complémentaire au suivi analytique du bain lessiviel et elle permettra de vérifier l'efficacité de l'opération de nettoyage.

Monsieur Peterson souligne qu'« il n'existe pas de définition absolue de la propreté. C'est un concept relatif aux besoins reliés à l'utilisation subséquente de ce qui est nettoyé. Ainsi on peut dire qu'un substrat est propre lorsque son niveau de contamination est suffisamment bas pour ne pas interférer avec l'étape suivante du procédé dans lequel il est mis en jeu ».

Cette exigence peut être d'ordre technique (compatibilité avec les opérations ultérieures) ou purement esthétique.

Ainsi, de multiples méthodes d'évaluation existent pour mesurer les différents degrés de propreté potentiellement requis par un procédé donné.

a. Besoins en nettoyage

Suivant le devenir du matériau dégraissé, des niveaux de propreté à atteindre sont définis et classés en quatre catégories :

Niveau 1 : Nettoyage de maintenance

Il s'agit d'un nettoyage grossier dont le but est d'enlever le maximum de salissures présentes à la surface des pièces pour permettre d'effectuer des opérations d'entretien dans de bonnes conditions. Dans ce cas, le dégraissage est généralement effectué à froid.

Niveau 2 : Nettoyage interopérations

Les niveaux de propreté obtenus, correspondent à des surfaces au toucher « peu ou non gras » indispensables par exemple aux reprises d'usinage.

Niveau 3 : Nettoyage de préparation de surface

Il s'agit d'opération de nettoyage soignées conduisant généralement à l'obtention d'une grande propreté et permettant de conditionner des surfaces de pièces en vue de traitements de surface ou d'opérations assimilées (peinture, protection contre la corrosion...).

Niveau 4 : Nettoyage pour une propreté spécifiée

Il s'agit d'obtenir sur les pièces des niveaux de propreté qui répondent à un cahier des charges prédéfini.

b. Méthodes d'évaluation qualitatives

Les méthodes utilisées pour contrôler la qualité du dégraissage sont principalement basées sur des techniques visuelles et choisies en fonction du niveau de propreté recherché.

Examen visuel

L'examen visuel du métal par un opérateur pour détecter d'éventuels résidus solides ou liquides, après un cycle de nettoyage, est parfois suffisant lorsque les exigences en matière de contamination sont limitées à une manipulation des pièces.

Toucher gras ou non gras

Cette méthode consiste à réaliser un simple passage du doigt sur la surface pour en évaluer très approximativement le résiduel en salissures.

Test du « gant blanc »

Ce test est effectué en essuyant entre 5 et 10 fois de suite la surface à évaluer au moyen d'un tissu ou d'un papier filtre blanc, puis en détectant de façon visuelle la présence éventuelle de résidus huileux ou de particules.

Ce test est généralement employé pour contrôler l'état de propreté des surfaces qui ne requièrent pas un degré d'exigence très élevé.

Test de fluorescence (ultraviolets)

Une inspection à la lumière ultraviolette, à une intensité d'environ 0,8 mW/cm² permet de mettre en évidence l'absence de composés hydrocarbonés sur la surface du matériau en cas de non fluorescence.

Ce test est donc basé sur la fluorescence naturelle de certaines huiles minérales ou animales.

Il est de ce fait, limité à des contextes dans lesquels les salissures potentiellement rencontrées sont effectivement fluorescentes, ou encore dans lesquels il est possible de marquer les salissures avec une substance fluorescente (dans un laboratoire d'essai par exemple).

Test de Nielsen

Ce test permet d'évaluer le degré de propreté d'une pièce métallique par observation de l'uniformité de la couche de cuivre formée sur la surface par déplacement dans une solution acide de sulfate de cuivre.

On détermine par cette méthode la réactivité de la surface métallique qui est appréciée en fonction de l'aspect, de la répartition et de l'adhérence du dépôt de cuivre.

Détermination de la mouillabilité de la surface métallique

Test de rupture du film d'eau

C'est le test le plus utilisé traditionnellement pour évaluer la propreté de surfaces métalliques. Il se base sur le caractère hydrophile d'une surface métallique sans contamination, qui implique que lorsque cette dernière est en contact avec l'eau, un film liquide sans discontinuité doit s'y former.

Ainsi l'observation de la formation et de la rupture éventuelle du film de liquide à la surface d'une pièce lorsqu'on y verse une petite quantité d'eau permet de détecter la présence de contamination.

La sensibilité de ce test semble suffisante pour évaluer la propreté de substrats destinés à subir des interopérations et des opérations de traitement de surface.

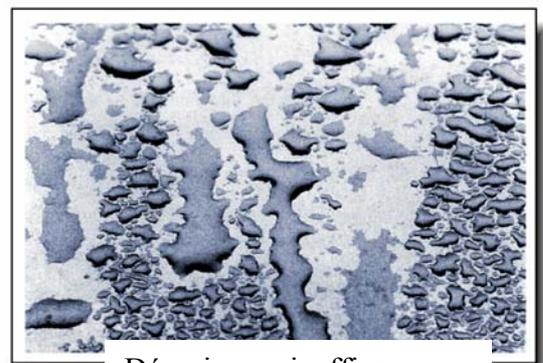
On peut utiliser à la place de l'eau, un *indicateur coloré* comme par exemple une solution à 1,5% de Nigrosine (si le mouillage est bon, la surface présentera une teinte sombre et régulière, sinon, de petits îlots de couleur sombre apparaîtront lorsque l'eau se rétractera).

Tests dits de répartition de spray et d'atomisation

Ils constituent des variantes du test de rupture du film d'eau basées sur l'observation de la surface nettoyée après aspersion d'eau nébulisée et le comptage des points de rupture du film d'eau à la surface.



Dégraissage efficace



Dégraissage inefficace

Figure 14 : Contrôle visuel par pulvérisation d'eau

Source : Cetim

c. Méthodes d'évaluation quantitatives :

Ces méthodes d'évaluation permettent d'attribuer une valeur numérique au degré de propreté, que l'on peut ensuite comparer à des étalons ou à des spécifications précises.

Détermination de la mouillabilité de la surface métallique

Mesure de l'angle de contact liquide/solide

La méthode statique dite de la goutte posée consiste à mesurer l'angle de contact θ d'une goutte de liquide déposée à la surface du métal par une méthode de visée optique. Schématiquement, si $\theta = 0$, mouillage parfait, si $0 < \theta < 90^\circ$, mouillage correct, et si $\theta > 90^\circ$, mauvais mouillage (figure 15). Cette mesure se fait à l'aide d'un goniomètre.

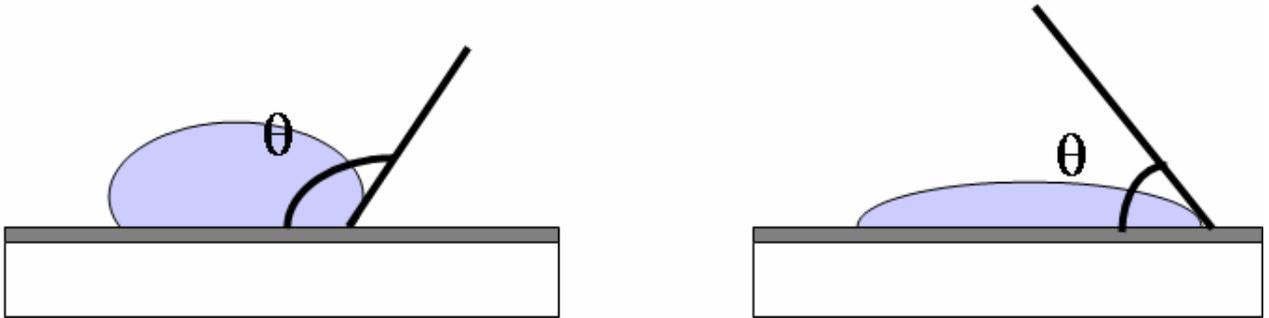


Figure 15 : Schématisation de l'angle de contact entre trois phases

Source : Cetim

Détermination de la Tension superficielle de la pièce

Méthode des gouttes

Une dizaine de solutions aqueuses de tensions superficielles croissantes (de $27,2 \times 10^{-3}$ à $107,6 \times 10^{-3}$ N/m), encadrant celle de l'eau pure et numérotées de 0 à 10, sont déposées sous forme d'une goutte de volume déterminé sur la surface et la première solution capable de s'étaler sur la surface de la pièce définira sa tension superficielle. Une autre technique appelée **Méthode des Encres**, consiste à tracer sur la surface du matériau étudié, un trait à l'aide d'un crayon prêt à l'emploi imprégné d'une solution de tension superficielle définie.

En fonction de la trace obtenue sur le matériau, on pourra définir la qualité du mouillage et par conséquent si le dégraissage a été réalisé dans de bonnes conditions (figure 16).



Figure 16 : Trace avec un crayon prêt à l'emploi

Source : CETIM

Le tracé (1) est continu ce qui signifie que le mouillage de la surface a été bien réalisé et que l'efficacité du dégraissage est bonne.

Le tracé (2) est discontinu et non régulier, le mouillage n'est donc pas correct et de ce fait le dégraissage n'a pas été effectué dans de bonnes conditions.

Méthode électrique

La mesure du potentiel électrique de surface permet de détecter la présence, sur un substrat électriquement conducteur, d'une couche de contamination moins conductrice que le dit substrat. La mise en évidence de cette « couche » est caractérisée par la variation du potentiel de surface en fonction du temps, la surface à contrôler ayant été au préalable saturée par des charges électriques positives.

La gravimétrie

Elle est utilisée pour évaluer la propreté par mesure de perte de masse des pièces nettoyées (différence de poids entre la pièce sèche sans contaminant et la pièce contaminée, nettoyée avec le produit à évaluer puis séchée).

Cette méthode ne fournit aucune information sur la distribution de la contamination sur la pièce mais permet en revanche d'évaluer l'agressivité d'un agent nettoyant ou du processus de nettoyage envers le substrat considéré.

La mesure de la concentration en hydrocarbures

Cette méthode permet de mesurer la quantité d'hydrocarbures présente sur une pièce avant ou après dégraissage.

Elle consiste à extraire les hydrocarbures éventuellement présents par immersion des pièces dans un solvant adapté. La concentration en hydrocarbures est ensuite déterminée par analyse du solvant d'extraction.

Il existe deux techniques d'analyses :

- La spectrométrie d'émission Infra Rouge avec comme solvant d'extraction du tétrachlorure de carbone.
- La chromatographie en phase gazeuse avec comme solvant d'extraction de l'hexane, de l'éther de pétrole, ...

Ces méthodes sont très sensibles (< 1 mg d'hydrocarbures). Les concentrations peuvent être exprimées en mg d'hydrocarbures par pièce ou par unité de surface.

Nota : Pour les pièces très huileuses, il est possible d'utiliser la gravimétrie, dans laquelle le solvant d'extraction est évaporé en étuve avec pesée du résidu huileux extrait.

La mesure de la pollution particulaire

Cette détermination est de plus en plus employée et notamment lorsque les exigences des donneurs d'ordre (aéronautique, automobile) sont sévères au niveau de la pollution particulaire.

Le principe de la méthode est une extraction des particules par immersion ou aspersion des pièces dans un solvant adapté. Le solvant d'extraction est ensuite filtré, sous dépression, sur une membrane. Après séchage, la membrane est pesée pour déterminer le poids de particules, puis analysée avec un microscope équipé d'une mesure optique pour évaluer la taille et la dispersion des particules extraites. Les équipements récents permettent de détecter des particules de l'ordre de 5 µm.

Cette méthode est aussi utilisée pour mesurer la pollution particulaire des fluides de nettoyage et notamment des rinçages. En effet, une bonne propreté particulaire ne peut être obtenue qu'avec des fluides de nettoyage rigoureusement filtrés, c'est pourquoi, il est important de réaliser cette mesure.

d. Tests de fonctionnalité :

Au lieu de mesurer la propreté d'une pièce destinée à être peinte ou soudée, il est possible de se limiter à vérifier que la peinture adhère correctement à la surface ou que la soudure est suffisamment résistante.

Par exemple : Test de durabilité de la liaison entre les surfaces collées pour évaluer le degré de propreté des surfaces destinées à subir des procédés d'assemblage par collage.

Pour vérifier l'absence de pollution, plusieurs tests peuvent ainsi être employés :

- Test de quadrillage pour vérifier l'adhérence peinture,
- Test d'adhérence ou de décollement linéaire (en particulier pour les mastics)...

Un grand nombre de techniques sont disponibles pour évaluer la qualité du dégraissage, cependant, il existe des méthodes d'analyse de surface beaucoup plus poussées comme la *spectroscopie d'électrons (ESCA)*, la *spectroscopie infrarouge* ou encore la *microscopie électronique à balayage* qui permettront d'identifier et de quantifier de façon très précise les contaminants résiduels présents après l'opération de nettoyage.

Les techniques d'évaluation de la qualité du dégraissage seront donc choisies par l'industriel en fonction du niveau de propreté qu'il désire obtenir (paragraphe VI 2 a).

Quelques unes de ces techniques sont répertoriées dans le tableau 2 ci-dessous.

Niveau de Propreté	Besoin en Nettoyage	Propreté Requise	Opération après nettoyage	Méthode de contrôle
I	NETTOYAGE D'ENTRETIEN MAINTENANCE	Nettoyage grossier	Opération de contrôle sommaire	Visuel
			Montage et/ou Démontage	Toucher gras ou non gras
			Autres	Chiffon Blanc
II	NETTOYAGE INTER-OPERATIONS	Toucher peu ou non gras nécessaire et suffisant pour un contrôle dimensionnel des pièces ou un traitement ultérieur.	Reprise d'usinage	Visuel
			Contrôle dimensionnel	
			Traitement thermique	Toucher gras ou non gras
			Grenaillage	Chiffon Blanc
			Emboutissage	Tests fluorescence
Autres ...				
III	PREPARATION DE SURFACE	Grande propreté de surface nécessaire à l'adhésion de colle, de revêtement ...	Assemblage par soudage	Évaluation de la mouillabilité
			Protection contre la corrosion	Spectrométrie Infrarouge
			Assemblage par collage	Évaluation du résiduel de pollution par micro-pesée
			Marquage par des encres	
			Peinture	Évaluation par les performances (tests de fonctionnalité)
			Traitement de surface	
Contrôles Non Destructifs ...				
IV	CAHIER DES CHARGES SPECIFIQUE	Propreté spécifiée	Circulation fluides et gaz (O ₂)	Spectrométrie ESCA
			Intégration avant salle blanche	Spectrométrie Infrarouge
			Assemblage d'optiques	Micro-pesée
			Étanchéité de réservoirs, ou de zones confinées	Méthodes optiques
			stockage peu prolongé etc...	Tests d'adhésion de peinture
			Composants moteurs automobiles avec circulation de fluides	Pollution particulaire

Tableau 2 : Classement des besoins en nettoyage

Source : Guide de choix et d'utilisation des solvants et dégraissants industriels – CETIM

IX. EPURATION DES BAINS et ELIMINATION DES EFFLUENTS GENERES

Les effluents générés durant le nettoyage sont constitués le plus souvent d'eau, d'huiles relarguées, d'huiles émulsionnées, de composés organiques dissous, de matières en suspension, de sels comprenant des phosphates, chlorures ou nitrates, de boues et composés divers.

Les bains de dégraissage sont généralement pollués très rapidement par des quantités importantes d'huiles qu'il convient de maintenir inférieures ou égales à 2 g/l d'huile dans la solution. Au-delà et malgré la mise en émulsion par la présence de produit lessiviel, la qualité dégraissante du bain est significativement réduite. Cette valeur peut cependant varier suivant les exigences de qualité des opérations ultérieures.

Il en résulte :

- L'entraînement par les pièces d'huile vers les autres bains de traitement ou de rinçage, la contamination limitant leur efficacité,
- Une dégradation croissante de la qualité du traitement,
- Un taux de renouvellement du bain important entraînant la perte de matière (eau – produit lessiviel) et d'énergie (électrique).

Les bains concentrés doivent de ce fait être vidangés lorsque la solution de dégraissage a atteint une teneur en polluants incompatible avec la suite du traitement et recyclés par la suite.

Des moyens existent cependant pour épurer en continu ces bains et par conséquent augmenter leur durée de vie.

Nota : Cette réduction de la fréquence des vidanges des bains ne peut être obtenue qu'avec les actions simultanées d'une technique d'épuration adaptée couplée avec un suivi analytique rigoureux du bain en service (Cf. paragraphe précédent).

1/ Augmentation durée de vie des bains :

Des techniques de recyclage des bains en continu permettent de récupérer les huiles relargantes, de prolonger la durée de vie des bains, de réduire les volumes à traiter avant rejet et ainsi faire des économies au niveau des consommations de matières premières (lessives, eau ...) et de l'énergie.

Pour améliorer la durée de vie des solutions utilisées dans les **fontaines de dégraissage et pour le nettoyage mobile**, on dispose de filtres spéciaux fixés sur les appareils, qui retiennent les salissures les plus grosses, et de systèmes d'écémage d'huile automatiques ou manuels.

L'écémage d'huile permet la collecte des huiles relarguées à la surface de la solution nettoyante. L'huile ainsi récupérée peut être ajoutée au système de stockage des huiles usées présent dans de nombreux milieux industriels, ou encore envoyée à une société de recyclage.

En ce qui concerne les **installations de nettoyage par immersion et aspersion**, qui utilisent de fortes quantités d'eau, les coûts potentiels d'une mauvaise gestion des déchets générés ou de l'utilisation inadaptée des préparations nettoyantes sont considérables.

Ils exigent alors la mise en place de moyens d'épuration (désuilage, filtration,...) permettant d'une part la séparation des agents actifs des contaminants pour optimiser leur capacité nettoyante, et d'autre part le traitement des effluents pour minimiser la quantité de déchets liquides générés.

a. Le Désuilage

L'objectif du désuilage est d'extraire les huiles et graisses entraînées dans le bain lessiviel par les pièces nettoyées pour :

- Améliorer l'efficacité des produits lessiviels et donc la qualité du dégraissage des pièces.
- Diminuer la fréquence des vidanges des bains et donc réduire :

- Les volumes d'effluents générés et par conséquent leurs coûts d'élimination,
- Les coûts "opérateurs" liés à la vidange et au remplissage des cuves,
- Les consommations de produits nécessaires au "montage" des bains neufs.

Le déshuilage consiste à séparer deux liquides non miscibles et de densités différentes, en l'occurrence de l'eau et de l'huile.

Il existe différentes technologies qui permettent de déshuiler des fluides aqueux. Ces techniques peuvent être classées par coût d'investissement et efficacité croissante :

- ☞ déshuileurs de surface
- ☞ déshuileurs à coalescence
- ☞ centrifugeuses (séparation liquide - liquide)
- ☞ techniques membranaires (microfiltration, ultrafiltration)



Pour les trois premières technologies, leur fonctionnement est basé sur la séparation par décantation (statique ou dynamique) de l'eau et de l'huile. Pour les techniques membranaires, la séparation est effectuée par une membrane semi-perméable.

Le principe succinct et les performances de ces techniques sont décrits dans les chapitres suivants.

Déshuileurs de surface

Le principe consiste à extraire les huiles surnageantes à l'aide d'un disque, d'une bande ou d'un tambour oléophile. La couche d'huile est ensuite séparée du support oléophile par un racleur.

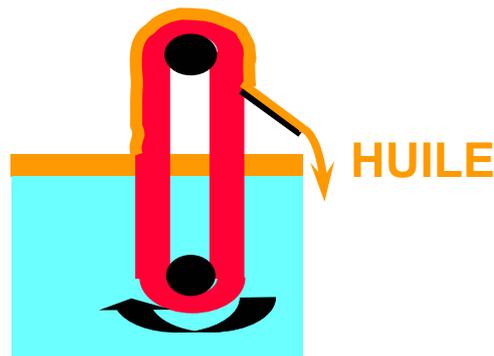


Figure 17 : Schéma de fonctionnement d'un déshuileur à bande

Source : Cetim

L'efficacité de ce type de déshuileur est liée au relargage des huiles à la surface des fluides à épurer. Ce relargage ne peut être obtenu qu'après une période de repos suffisante du fluide.

• Avantages

- Facilité d'utilisation
- Faible coût d'investissement (< 1 000 € pour les petites installations)
- Bonne efficacité sur les couches d'huiles surnageantes

• Inconvénients

- Efficacité limitée sur les huiles en suspension
- Action sur surface réduite
- Rendement médiocre sur couche d'huile de faible épaisseur
- Evolution de l'efficacité de l'élément oléophile
- Concentration en eau élevée dans la phase huileuse extraite (lorsque l'épaisseur de la couche d'huile diminue)
- Aucune efficacité sur les huiles émulsionnées.

Déshuileurs à coalescence

En plus de la décantation naturelle basée sur la différence de densité qu'il existe entre l'huile et l'eau, l'efficacité de déshuilage, de ces appareils, est augmentée par un ou plusieurs étages de coalescence.

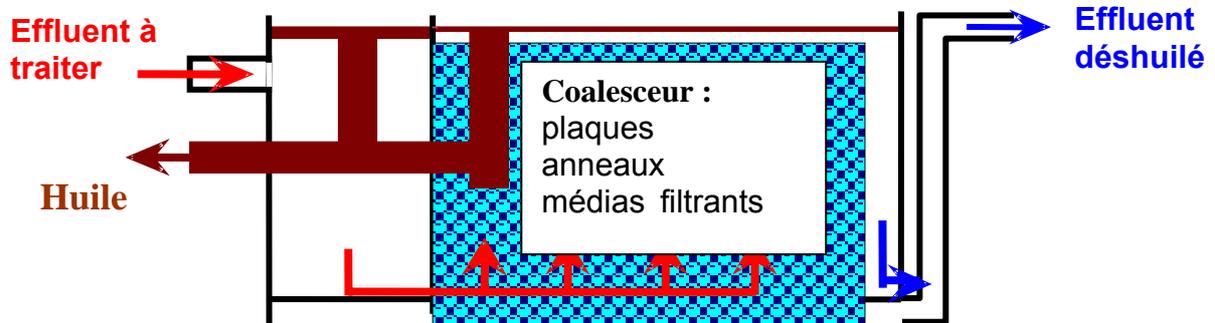


Figure 18 : Schéma de principe d'un déshuileur à coalescence

Source : Cetim

En effet, le principe de coalescence consiste à agglomérer les gouttelettes d'huile en suspension pour permettre leur relargage en surface du liquide présent dans le déshuileur et de les extraire avec la couche d'huile surnageante par débordement ou soutirage.

Il existe sur le marché deux types de coalesceur :

- Les coalesceurs constitués de plaques métalliques,
- Les coalesceurs constitués d'anneaux plastiques.

Le débit de la pompe (péristaltique, à membrane, à rotor excentré) du déshuileur est optimisé de façon à garantir un temps de séjour maximal du fluide dans le déshuileur et améliorer ainsi son efficacité.

● Avantages

- Facilité d'utilisation.
- Retour d'investissement souvent très court, compte tenu des économies réalisées sur la gestion des lessives (réduction de la fréquence des vidanges).
- Bonne efficacité sur les couches d'huiles surnageantes et les huiles en suspension.
- Efficacité de déshuilage supérieure à celle des déshuileurs de surface.

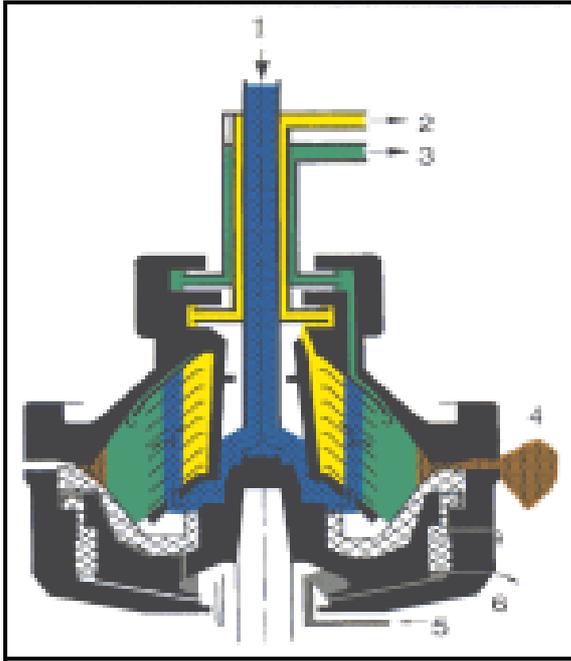
● Inconvénients

- Coûts d'investissement (> 5 000 €) supérieur à celui des déshuileurs de surface.
- Nécessité de nettoyer périodiquement l'élément coalescent pour en extraire les boues décantées.
- Aucune efficacité sur les huiles émulsionnées.

Centrifugeuses

Dans les séparateurs centrifuges, la force gravitationnelle, utilisée dans la décantation naturelle, est augmentée plusieurs milliers de fois par la force centrifuge exercée dans le bol de la machine.

Les centrifugeuses utilisées en déshuilage (séparation liquide – liquide) ont des vitesses de rotation de l'ordre de 10000 tr/mn, ce qui permet d'atteindre des forces centrifuges d'environ 10000 g (accélération centrifuge).



- 1 Entrée lessive à déshuiler
- 2 Sortie phase huileuse
- 3 Sortie lessive déshuillée
- 4 Boues
- 5, 6 Dispositif hydraulique de mouvement du bol

Figure 19 : Schéma de principe d'un séparateur centrifuge à séparation de solides

Source : WESTFALIA

Par ailleurs et afin d'améliorer l'efficacité du déshuilage, le bol de ces machines, qui est disposé suivant un axe vertical, possède un empilement d'assiettes pour augmenter l'interface eau – huile et réduire les turbulences néfastes pour la séparation. Les caractéristiques de ces assiettes sont d'ailleurs différentes selon qu'on utilise la centrifugeuse pour extraire l'huile dans l'eau (déshuilage des lessives) ou l'eau dans l'huile (déshydratation des huiles).

Ces machines permettent d'extraire les particules qui sont collectées à la périphérie du bol du séparateur. Par contre, le volume du bol de la centrifugeuse doit être adapté au taux de particules à extraire pour limiter la fréquence de démontage et nettoyage manuel. Pour des fluides très pollués en particules, il est indispensable de prévoir un séparateur à éjection automatique de solides dans lequel les boues sont extraites périodiquement pendant la rotation de la machine.

● Avantages

- Facilité d'utilisation
- Permet d'extraire les particules, jusqu'à une concentration de 0,05 % en volume pour les petites machines.
- Efficacité de déshuilage supérieure aux déshuileurs de surface et parfois aux déshuileurs à coalescence
- Débits de traitement élevés (à partir de 400 l/h)

● Inconvénients

- Coûts d'investissement, souvent élevés et difficiles à rentabiliser sur des petits volumes.
- Machine à éjection de solides indispensables pour des concentrations en particules > 0,05 %
- Pour les machines à rétention de solides, nécessité de démonter le bol régulièrement pour extraire les particules.
- Efficacité de déshuilage médiocre sur certaines huiles émulsionnées.
- Dans certains cas, la centrifugation peut favoriser le développement de mousse à la surface du bain.

Recommandations :

Attention, le déshuilage ne doit pas être effectué avec une centrifugeuse à boues (séparation liquide – solide). En effet, ces machines ont des caractéristiques très différentes (géométrie du bol et vitesse de rotation plus faible) et des performances très limitées en déshuilage.

Techniques membranaires

Il existe quatre techniques membranaires que sont : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Compte tenu des caractéristiques des membranes utilisées, seules la microfiltration et l'ultrafiltration sont utilisées pour le déshuilage des lessives en service. Les techniques de nanofiltration et d'osmose inverse, beaucoup plus sélectives, sont plutôt utilisées pour le traitement des effluents avant rejet ou pour la production d'eau osmosée.

La microfiltration et l'ultrafiltration sont des procédés de séparation en phase liquide par perméation à travers une membrane semi-perméable sous l'action d'un gradient de pression. Le mécanisme de filtration mis en œuvre dans ces deux technologies est exclusivement capillaire. C'est à dire que seules les particules ou molécules de taille supérieure au diamètre des pores de la membrane sont retenues par celle-ci.

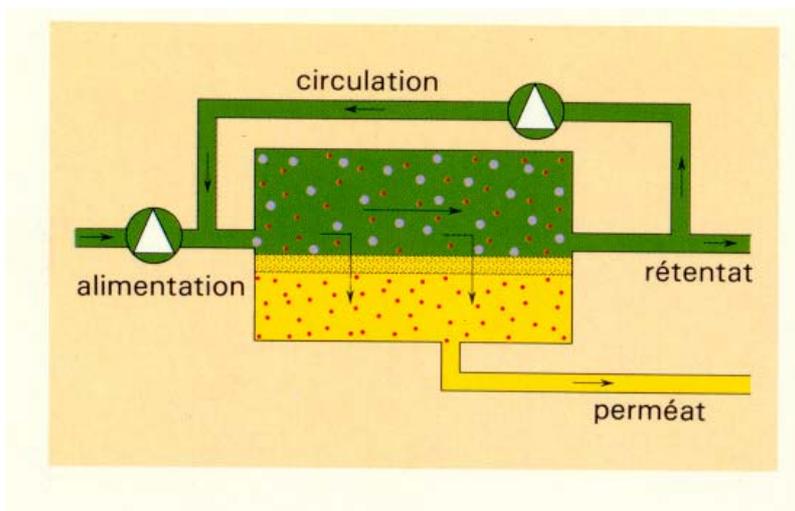


Figure 20 : Schéma de principe d'un procédé de filtration membranaire tangentielle

Source : Carbone lorraine

Pour limiter les phénomènes de colmatage des membranes, le fluide circule, à grande vitesse, tangentiellement à la surface de la membrane. Malgré tout, les phénomènes de colmatage se produisent et modifient les caractéristiques des membranes, notamment leur sélectivité (réduction du diamètre des pores). Les constructeurs d'installations proposent des décolmateurs à contre courant pour réduire ces colmatages.

En microfiltration et ultrafiltration, les membranes, utilisées, sont très différentes de part leurs morphologies et les matériaux qui les constituent. En effet, il existe des membranes planes, spiralées, tubulaires et fibres creuses. Quant aux matériaux utilisés, ils sont soit organiques (polymères), soit minéraux (céramiques, fibre de carbone,...).

Les caractéristiques des membranes influant directement sur leurs conditions d'utilisation en terme de compacité, facilité de nettoyage, longévité, aptitude à traiter des fluides chargés en particules, température et pH d'utilisation,... il est impératif d'effectuer des essais de faisabilité avant tout investissement.

Quant au choix entre la microfiltration et l'ultrafiltration, il dépend du fluide à épurer et surtout des espèces à extraire. La porosité de la membrane et donc sa sélectivité doit être adaptée à la taille des particules à extraire.

Les principales caractéristiques des installations de microfiltration et ultrafiltration sont présentées dans le tableau suivant :

	Microfiltration	Ultrafiltration
Diamètres des pores en nm	100 à 10000	1 à 100
Mécanisme de transfert	Capillaire	Capillaire
Pression appliquée en MPa	0.02 à 0.2	0.2 à 1
Débits transmembranaires en l/h/m ²	150 à 1500	50 à 500
Espèces retenues	colloïdes←, huiles←, graisses, particules, bactéries←	macromolécules, colloïdes, huiles, graisses, particules, bactéries

← L'efficacité de rétention de ces espèces dépend de la sélectivité de la membrane de microfiltration.

Tableau 3 : Principales caractéristiques des installations de microfiltration et ultrafiltration

● Avantages

- Permet d'extraire les huiles en totalité, y compris les huiles émulsionnées.
- Permet d'extraire les particules et les colloïdes.
- Efficacité de déshuilage supérieure aux autres systèmes.
- Pas d'utilisation de produits chimiques (excepté pour les lavages des membranes)
- Fonctionnement quasi continu (prévoir cycle de lavage des membranes).
- Bien adapté pour l'épuration des gros volumes, le débit de traitement est directement proportionnel à la surface membranaire mise en œuvre.

● Inconvénients

- Coûts d'investissement, souvent, supérieurs aux autres techniques de déshuilage.
- Problèmes de colmatage des membranes malgré la circulation tangentielle du fluide, il faut donc prévoir des cycles de lavage réguliers et parfois des dispositifs de décolmatage à contre courant.
- La compatibilité et la sélectivité de la membrane sont fonction du fluide à épurer, il est donc important d'effectuer des essais de faisabilité avant tout investissement et/ou avant toute modification dans le process industriel.
- Un pré traitement (filtration) du fluide peut parfois être indispensable.
- Une surveillance régulière de l'installation est souvent nécessaire pour garantir un fonctionnement optimal.

Commentaires sur le déshuilage

Les informations données précédemment concernent les différents dispositifs utilisés pour le déshuilage des produits lessiviels, mais il est bien évident que la performance de ces dispositifs dépend de leur mise en œuvre sur les baigns à déshuiler.

Un des points les plus délicats à maîtriser est l'aspiration des huiles présentes dans le bain jusqu'au dispositif de déshuilage. En général, la captation de la lessive à déshuiler s'effectue souvent en surface des baigns (dans la couche d'huile relarguée). Les constructeurs proposent différents dispositifs d'aspiration qui sont étudiés pour suivre les évolutions des niveaux des baigns. Toutefois, certains systèmes ne permettent pas de suivre de grandes amplitudes de niveaux, si bien que dans le cas de baigns lessiviels à forte variation de niveau, il est nécessaire de sélectionner un dispositif adapté pour l'aspiration de la lessive. En effet, l'aspiration d'air peut perturber les performances des systèmes de déshuilage et même stopper les installations (sécurité sur les pompes à rotor excentré).

Par ailleurs, les systèmes d'aspiration doivent être adaptés à la surface des cuves à déshuiler, tout en sachant que pour une même quantité d'huile introduite dans le bain, l'épaisseur de la couche d'huile sera inversement proportionnelle à la surface du bain. En conséquence, il sera plus facile de déshuiler des cuves de surface plus réduite.

En outre et notamment lorsque les pièces sont dégraissées par immersion, il peut être judicieux pour la qualité du dégraissage d'effectuer le déshuilage à l'extérieur de la cuve de dégraissage. C'est pourquoi, sur les installations de dégraissage relativement récentes, les constructeurs proposent des dispositifs de débordement de la couche huileuse relarguée en surface, dans un canal de déshuilage. Des jets de lessive en surface du bain sont souvent prévus pour améliorer le débordement de la couche d'huile. Compte tenu qu'aucune pièce n'est immergée dans ce canal, il n'est pas nécessaire d'en extraire la couche huileuse avec la même efficacité, seule compte alors la qualité du déshuilage de la lessive extraite du canal, par le système de déshuilage et réintroduite dans le bain lessiviel. Ce dispositif est illustré par le schéma suivant :

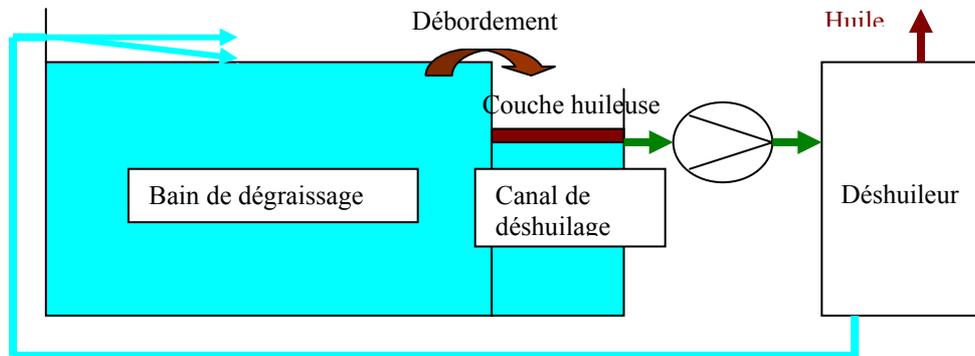


Figure 21 : Schéma de principe de déshuilage à l'extérieur de la cuve de dégraissage

Source : Cetim

b. L'épuration particulaire

L'objectif de cette épuration est d'extraire les particules et boues contenues dans le produit lessiviel. Son efficacité dépendra des exigences de propreté particulaire imposées sur les pièces dégraissées.

Filtres à déroulement de média

Le fluide à traiter arrive gravitairement par une goulotte ou par une pompe de relevage et est diffusé sur le média filtrant. Celui-ci est disposé sur un tapis sans fin en acier galvanisé dont les bords relevés autorisent un haut niveau de liquide sans débordement et la formation d'un "gâteau" améliorant l'efficacité de la filtration (figure 17).

Lorsque le média est colmaté, le niveau du liquide augmente jusqu'au déclenchement d'un contact électrique commandé par un flotteur. L'avancement automatique du tapis permet l'apport de média propre, le niveau de liquide redescendant, l'avance est stoppée jusqu'au cycle suivant.

Le média filtrant colmaté et les boues retenues sont évacués dans un bac de récupération.



Figure 22 : Déshuileur à filtres à déroulement de média

Source : www.domange.fr

Ces dispositifs permettent d'extraire de grandes quantités de particules. Le débit de filtration est augmenté sur les systèmes à dépression.

Nota : Si la teneur en huiles relarguées est importante, il sera nécessaire de prévoir un déshuilage préalable pour réduire la consommation de média filtrant.

Filtration sur cartouches

Ces systèmes fonctionnent généralement sous pression. La pression appliquée est un paramètre très important. Elle dépend de nombreux facteurs (type de filtre utilisé, type et concentration de particules à arrêter,...).

Les filtres à cartouches sont constitués de médias tissés ou non tissés en papier, coton, céramique, plastique, métaux frittés.



Figure 23 : Filtres à cartouches

Source : *Dommage*

On distingue deux technologies de filtration :

- Les filtres à "efficacité nominale" qui permettent de maîtriser la contamination en masse. Leur efficacité peut être affectée par le débit de filtration, le colmatage, la viscosité et la contamination du fluide. **Un filtre à efficacité nominale ne permet pas de garantir une propreté.** Un simple filtre papier, nylon ou métallique non soudé est un filtre nominal.
- Les filtres à "efficacité maîtrisée" qui permettent de maîtriser la contamination en masse et en taille. Leur efficacité n'est pas affectée par les conditions d'utilisation. Ils sont souvent utilisés en finition pour garantir une propreté.

L'efficacité des filtres est caractérisée par le rapport "Beta" (Nombre de particules en amont du filtre / nombre de particules en aval du filtre pour un seuil de filtration spécifié). L'évolution de l'efficacité des filtres est donnée dans le tableau suivant :

Filtres	Rapport Beta	Efficacité en %
à efficacité nominale	2 à 200	50 à 99,5
A efficacité maîtrisée	> 1000	> 99,9

Filtres à poche

Dans ces dispositifs, les particules sont collectées dans un filtre en forme de poche. Ces filtres sont souvent constitués de nylon ou de feutre ou éventuellement d'un treillis métallique pour les filtrations grossières.

Ces filtres à poches permettent de retenir de grandes quantités de polluants. Ils sont souvent réutilisables après nettoyage. Les pressions d'utilisation sont généralement inférieures à 1 bar. Ils sont souvent employés en pré filtration.

Filtres à cartouche décolmatable

Ces filtres utilisent des éléments filtrants à efficacité maîtrisée. Le dispositif de décolmatage peut permettre d'augmenter la durée de vie des filtres à plus d'un an.

Cette technologie nécessite une bonne gestion du fluide. Par ailleurs, les coûts d'investissement sont relativement élevés si bien qu'ils doivent être réservés pour des installations à gros débit.

Séparateurs magnétiques

Ces dispositifs ne peuvent être utilisés qu'en présence de particules magnétiques dans le produit lessiviel. Ils sont souvent placés en amont d'un système de filtration pour limiter son colmatage.

La Centrifugation

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, les centrifugeuses utilisées pour le déshuilage permettent aussi d'extraire les particules contenues dans les lessives.

Attention, lorsque la teneur en particules est supérieure à 0.05 %, il est nécessaire de prévoir une centrifugeuse automatique à "éjection de solides" pour éviter des démontages très fréquents du bol qui seraient nécessaires sur une machine à "rétention de solides".

Cette méthode présente un coût qui est souvent élevé par rapport au gain économique potentiel. Cette technique doit être utilisée pour l'épuration de volumes importants.

Filtration membranaire

Ces techniques (Microfiltration, Ultrafiltration) ont été abordées au paragraphe précédent concernant le déshuilage. Comme pour la centrifugation, elles permettent en plus des huiles d'extraire les particules contenues dans le produit lessiviel.

Si la concentration en particule est trop élevée, il est nécessaire de prévoir une préfiltration sur filtre à cartouche par exemple pour protéger la membrane (dégradation par abrasion) et limiter les phénomènes de colmatage.

Comme la centrifugation, les techniques membranaires sont deux procédés majeurs très efficaces, mais ils engendrent des investissements conséquents et une maintenance assez importante. On réservera donc ces deux techniques aux installations à grand débit.

c. Techniques d'épuration complémentaires

Des résines échangeuses d'ions

Lorsque l'obtention de solutions dénuées de sels minéraux est nécessaire notamment pour les solutions de rinçage par exemple, la percolation à travers ces résines spécifiques constitue une solution envisageable bien que coûteuse.

Il existe des résines anioniques, cationiques ou à lits mélangés. Lorsqu'elles sont saturées, ces résines doivent être régénérées avec de la soude et de l'acide chlorhydrique.

Des charbons actifs

Les charbons actifs sont souvent employés en traitement complémentaire des résines sur des rinçages finaux pour extraire la pollution organique.

L'ozonation en sous stœchiométrie.

L'ozone laissé en faible quantité en contact avec une solution de nettoyage usée va réagir pour former sur les chaînes hydrocarbonées insaturées présentes, notamment les huiles, des fonctions alcool, carbonyle, ester et acide carboxylique.

Ces réactions transforment en quelque sorte les molécules attaquées en tensioactifs capables d'exercer une fonction nettoyante. Bien que cette méthode se révèle apparemment efficace en laboratoire, peu de détails sont donnés sur son application dans l'industrie.

De tels systèmes représentent des investissements considérables, justifiant une étude approfondie des besoins, des techniques disponibles et de leur applicabilité afin d'évaluer la viabilité économique.

Pour faciliter le choix d'une technique de régénération, les avantages et inconvénients des techniques de déshuilage statique, centrifugation et filtration membranaire figurent dans un tableau en annexe.

2/ Traitement des bains en fin de vie :

Une fois initialement introduite dans le système, la solution est utilisée jusqu'à ce qu'elle perde son efficacité. Elle est alors évacuée et remplacée par une solution neuve.

Les polluants à éliminer se présentent typiquement sous trois formes :

- les charges organiques (hydrocarbures, graisses ...) ;
- les espèces dissoutes ou sous forme colloïdales ;
- les matières en suspension.

Il est donc nécessaire d'éliminer ces composés par une technique adaptée afin de pouvoir évacuer vers le milieu naturel une eau conforme à la réglementation.

Trois systèmes de traitement peuvent être considérés :

a. Le traitement interne

Il peut être envisagé lorsque la société produit des quantités importantes de déchets (plusieurs étapes de nettoyage, de rinçage ...) ou lorsqu'elle dispose déjà, au sein de ces équipements, d'unités utilisées pour le traitement des effluents liquides. Des essais de faisabilité permettront de déterminer la rentabilité d'un traitement en interne par rapport à un traitement en centre collectif agréé.

L'effluent traité, avant d'être rejeté à l'exutoire, doit avoir un pH compris entre 5,5 et 8,5 et une température inférieure à 30 °C, les autres paramètres de pollution à surveiller étant les métaux et les paramètres « globaux » tel que la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biochimique en Oxygène (DBO), les Matières en Suspension ...

Les normes de rejets en matière de prévention de pollution des eaux et de pollution atmosphérique, sont précisées dans l'Arrêté du 30 juin 2006 relatif aux ateliers de traitement de surface.

Méthodes de prétraitement à employer en amont du processus de traitement :

Traitement physico-chimique

Ce procédé de prétraitement des solutions usées, comprend une première étape de floculation. La solution est ensuite acidifiée, ce qui tend à rendre instables les émulsions d'huile et favorise leur relarguage à la surface du liquide. L'alcalinisation subséquente de la solution entraîne finalement la précipitation des métaux présents, principalement sous forme d'hydroxydes.

Cette procédure permet l'élimination d'une quantité importante de contaminants de la solution lors de son passage dans un système de séparation par gravité (décanteurs, clarificateurs) ou d'écumage.

Ce prétraitement peut être relativement coûteux en investissement et en exploitation, il devra donc être réservé aux effluents très chargés en polluants et sa rentabilité devra être évaluée.

Déshuilage

Si l'effluent à traiter contient des huiles surnageantes, un déshuilage (écumeur de surface, déshuileur à coalescence) préalable peut être judicieux. En effet, les huiles entières perturbent le rendement épuratoire et énergétique des technologies de traitement des effluents si bien qu'il est préférable d'extraire ces huiles entières avant traitement.

Par ailleurs, les coûts d'investissement et d'exploitation sont relativement faibles et ils sont très facilement rentabilisés sur la réduction des coûts d'exploitation de l'unité de traitement principal.

Techniques de traitement couramment utilisées sur ce type d'effluents

Les deux techniques citées ci après sont des technologies dites "de concentration", c'est-à-dire que la pollution est concentrée dans un résidu "concentrat", alors qu'une phase aqueuse épurée est produite par l'installation.

Cette phase épurée pourra être, selon ses caractéristiques, rejetée à l'exutoire ou recyclée dans le process industriel en tant qu'appoints des bains de fluides par exemple.

Le concentrat devra être éliminé dans un centre collectif agréé comme déchet industriel dangereux.

L'évaporation

Cette méthode, qui requiert l'absence de COV dans les préparations nettoyantes utilisées, consiste à chauffer les effluents à leur température d'ébullition, jusqu'à ce que le liquide chauffé soit trop concentré en contaminants pour permettre une séparation efficace.

Les vapeurs issues de cette évaporation sont ensuite condensées et l'eau peut être recyclée.

Cette évaporation permet de diminuer de façon considérable le volume des solutions usées, souvent le volume de concentrat généré représente moins de 10 % du volume d'effluent traité.

On distingue deux types d'évaporation :

– L'évaporation sous vide avec pompe à chaleur (PAC)

Elle permet une distillation à basse température (35 - 40°C) sous une pression d'environ 50 mbars. Le transport de l'énergie est assuré par une pompe à chaleur. Ces faibles températures permettent d'éviter tout risque de détérioration des produits et limitent le risque de corrosion.



Figure 24 : Evaporateur pompe à chaleur débit à l'eau 700 l/jour

Source : Cetim

– La compression mécanique de vapeur (CMV)

En raison de leur température de fonctionnement plus élevée (environ 86°C) sous une pression aux alentours de 600 mbars, les distillats obtenus avec ce type de d'évaporateur sont stérilisés, ce qui facilite leur recyclage.

La présence de composés agressifs dans les effluents est incompatible avec cette technologie, car les co-distillats pourraient endommager le compresseur volumétrique.



Figure 25 : Evaporateur à compression mécanique de vapeur, débit à l'eau 40 l/h
Sources : Cetim

L'évaporateur PAC possède un rendement épuratoire légèrement supérieur à celui de l'évaporateur CMV avec une sensibilité à l'encrassement plus réduite. Par contre sa consommation électrique est beaucoup plus importante.

Les principales critiques des techniques d'évaporations sont les suivantes :

- **Avantages**

- Technique très polyvalente.
- Bon rendement d'épuration sur la pollution organique (> 95 %).
- Très efficace sur la pollution minérale.
- Facteur de concentration économiquement acceptable.
- Facilité d'utilisation (prévoir nettoyage des échangeurs)

- **Inconvénients**

- Coûts énergétiques élevés.
- Coûts d'investissement élevés
- Codistillation de certains produits organiques.

L'ultrafiltration

Comme indiqué au paragraphe déshuilage, l'ultrafiltration est plus sélective que la microfiltration si bien qu'elle peut retenir, outre les huiles, des macromolécules organiques solubles. La taille des molécules retenues est caractérisée par le seuil de coupure de la membrane exprimé en Daltons.

Les principales critiques du traitement par ultrafiltration sont les suivantes :

- **Avantages**

- Bon rendement d'épuration global (si traitement secondaire)
- Très efficace sur la pollution particulaire et sur les huiles (traitement primaire).
- Coûts d'investissements et énergétiques relativement réduits

- **Inconvénients**

- Colmatage des membranes, prévoir des cycles de lavage réguliers (notamment sur traitement primaire).
- Si pas de traitement secondaire, qualité perméat très médiocre
- Prétraitement (filtration, déshuilage) indispensable.



Figure 26 : Installation d'ultrafiltration
Source : PERRIER

On peut également utiliser comme autres techniques de traitement interne : l'électrocoagulation, les traitements biologiques, le passage acide, l'incinération ... Ces méthodes sont cependant moins fréquemment employées.

Méthodes de traitement complémentaire

Les caractéristiques physico-chimiques des condensats d'évaporateur ou des perméats d'ultrafiltration sont telles qu'il est souvent impossible de rejeter ces phases épurées à l'exutoire. En effet :

- Les condensats d'évaporateur sont pollués par des concentrations résiduelles en hydrocarbures et en DCO soluble.
- Les perméats d'ultrafiltration contiennent des molécules dissoutes organiques et minérales (métaux lourds).

En conséquence, pour améliorer leur conformité réglementaire ou leur aptitude au recyclage, il peut être judicieux d'effectuer un traitement complémentaire.

Des cartouches contenant du charbon actif

Elles permettent de retenir la matière organique et les agents actifs qui sont piégés en même temps que les contaminants. La capacité de ces cartouches est cependant limitée.

L'utilisation du charbon actif est plutôt recommandée comme dernière étape (traitement tertiaire) avant la décharge d'effluents aqueux, garantissant leur faible contamination en regard des spécifications requises pour l'évacuation dans les systèmes publics de traitement des eaux usées.

Nota : Compte tenu des concentrations significatives en matières organiques des condensats d'évaporateurs ou des perméats d'ultrafiltration, les coûts d'exploitation des charbons actifs (remplacement très fréquent de la charge en charbons actifs) peuvent être très élevés.

L'osmose inverse

Elle constitue la technique de purification la plus efficace, fournissant une eau dépourvue de tout contaminant.

C'est une technique membranaire qui utilise des membranes denses. La sélectivité de ces membranes est telle que les sels dissous comme le chlorure de sodium sont retenus.

La phase épurée est ensuite rejetée à l'exutoire ou recyclée et le concentrat est acheminé vers un centre d'élimination agréé ou retraité dans l'évaporateur.

Compte tenu que l'osmose inverse ne peut épurer que des effluents peu chargés en polluants (absence d'huiles de particules,...), cette technique est très adaptée pour le traitement complémentaire.

Nota : Dans le cas de l'épuration des perméats d'ultrafiltration, le facteur de concentration de l'osmose inverse peut être médiocre si bien que le volume de concentrat à éliminer peut être économiquement trop important.

b. Le traitement externe

La solution d'élimination la plus courante consiste à l'enlèvement des baignoires hors d'usage par des sociétés agréées pour des traitements en centres spécialisés.

Les techniques de traitement les plus courantes sont l'incinération, l'évapo-incinération et le traitement biologique après cassage acide.

Nota : la réglementation impose à l'industriel producteur des déchets de :

- Ne faire intervenir que des entreprises agréées pour l'enlèvement, le transport et l'élimination des déchets
- Rédiger un bordereau de suivi de déchets industriels dangereux (BSDD) lors de tout enlèvement
- Tenir à jour un registre chronologique de la production, de l'expédition, de la réception et du traitement de ces déchets

c. La reprise des effluents pollués par le fournisseur de lessives

Un grand nombre de vendeurs disposent d'un service après vente garantissant le remplacement régulier de la solution lessivante et la gestion des déchets générés, incluant filtres usagés, solutions usées et boues résiduelles.

Cette solution semble la plus adaptée pour le traitement des petits volumes de liquide (fontaine de dégraissage), évitant à l'utilisateur la gestion de ce type de déchets.

X. IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX ET HYGIENE ET SECURITE

1/ Impact sur la santé et la sécurité des opérateurs

Les risques pour la santé sont essentiellement liés au caractère caustique ou irritant de ces produits.

Le risque est important lors de la manipulation des produits concentrés, en particulier au moment de la préparation des bains où il faut craindre des projections.

Les bains à 60°C et plus émettent des aérosols alcalins irritants pour les voies respiratoires.

On peut répertorier les effets sur l'homme suivants :

Effet Corrosif : Risques d'attaque des tissus de la peau (ou par projection dans les yeux) avec pénétration plus ou moins importante ou rapide.

Inhalation : Irritation des voies respiratoires

Les tensioactifs anioniques et cationiques sont généralement irritants (par contact immédiat, prolongé ou répété avec la peau et les muqueuses oculaires). Ils peuvent provoquer une réaction inflammatoire : rougeurs, sécheresse, prurit.

Toutefois, les risques peuvent être prévenus par le port des équipements de protection individuels (gants et des lunettes de protection), un capotage et un système d'extraction des vapeurs appropriés..

Par ailleurs, dans certains cas, il est possible de travailler à des températures plus basses avec des produits moins agressifs (au voisinage de la neutralité) en raison de l'amélioration des performances de certaines compositions tensioactives.

La technologie de bio dégraissage, quant à elle, est proportionnellement moins polluante que les autres procédés. Néanmoins, quelques souches peuvent entraîner des toxi-infections alimentaires ou des irritations oculaires sur des personnes dont le système immunitaire est affaibli. Le fabricant doit donc fournir toutes les informations sur la pathogénicité des souches.

Pour plus d'informations, consulter le site : www.inrs.fr

2/ Impact sur l'environnement

Vis-à-vis de l'environnement, ce mode de dégraissage met en œuvre des volumes importants de bains qu'il est nécessaire de traiter avant rejet. L'utilisation d'équipements de déshuilage favorise l'amélioration de la durée de vie des bains, et permet de minimiser le volume des effluents.

La consommation énergétique peut s'avérer importante, pour les applications justifiant une température de travail élevée.

En cas de déversement accidentel de produit lessiviel dans un cours d'eau, les produits lessiviels génèrent une pollution, de par la présence de molécules plus ou moins labiles (instables ou mobiles), toxiques et rémanentes :

- **Les détergents**, en formant des mousses, diminuent l'oxygénation de l'eau. Leurs propriétés tensioactives leur permettent de solubiliser des molécules toxiques et, ainsi, d'assurer leur diffusion dans les milieux aquatiques.
- En accroissant le pH de l'eau, **les alcalins** peuvent perturber l'équilibre des écosystèmes aquatiques, engendrant des modifications chorologiques ;

- **Les phosphates** ne sont pas toxiques par eux-mêmes — le phosphore est un élément majeur pour les organismes vivants — mais sont souvent à l'origine du phénomène d'eutrophisation et sont donc désormais souvent remplacés par les zéolites ;
- **Les chélatants** sont parfois très toxiques : L'EDTA forme des complexes extrêmement stables avec les métaux, tel le fer de l'hémoglobine, ce qui en fait un poison ;

XI. BIBLIOGRAPHIE

- ❖ « Revue Environnement et Technique »
n° 243 – janvier / Février 2005
- ❖ « Dégraissage »
Martine WERY - Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques.
- ❖ « Dégraissage des métaux - Choix des techniques et des produits »
Brochure ED 48, INRS (2001).
- ❖ « Guide de choix et d'utilisation des solvants et dégraissants industriels »
AEROSPATIALE et le CETIM (1998).
- ❖ « Substitution des solvants en milieu de travail »
Jérôme LAVOUE, Michel GERIN et Denis BEGIN
Université de MONTREAL, Faculté de médecine, Département de santé environnementale et santé au travail (2002)
- ❖ « Schéma de maîtrise des émissions de Composés Organiques Volatils »
Secteur des industries aéronautiques et spatiales – MEDD, GIFAS, ADEME (2004)
- ❖ « Evaluation des risques des fontaines de biodégradation des graisses »
Christine DAVID - INRS, cahier de notes documentaires - 4^e trimestre 2005 – 201

XI. PARTENAIRES DE L'ACTION COLLECTIVE

APESA : Centre Technologique en Environnement et Maîtrise des Risques

Hélioparc
2, Avenue Pierre Angot
64053 PAU Cedex 09
www.apesa.fr

CREACOL: Cellule Régionale pour l'Assemblage par collage

Hélioparc
2, Avenue Pierre Angot
64053 PAU Cedex 09
www.creacol.fr

RESCOLL: Centre de Ressources Technologiques en Matériaux

Plateau Technique ENSCPB
16, Avenue Pey-Berland
F-33607 PESSAC Cedex
www.rescoll.fr

ITERG: Institut des Corps Gras

11 rue Monge - Parc Industriel Bersol 2
33600 PESSAC
www.iterg.com

CETIM : Centre Technique des Industries Mécaniques

Délégation régionale
Technopole HELIOPARC PAU PYRENEES
2 avenue Pierre Angot
64053 PAU Cedex 9
www.cetim.fr

IFTS : Institut de Filtration et des Techniques Séparatives

B.P. 292
47007 AGEN cedex
www.ifts-sls.com

DRIRE AQUITAINE

42, rue du Général de Larminat
BP 55
33035 BORDEAUX CEDEX
www.aquitaine.drire.gouv.fr

ADEME

Délégation régionale Aquitaine

6 quai de Paludate
33080 BORDEAUX Cedex
www.ademe.fr/aquitaine

CONSEIL REGIONAL D'AQUITAINE

Hôtel de Région
14 rue François de Sourdis
33077 – Bordeaux
www.aquitaine.fr

INNOVALIS AQUITAINE: Agence Régionale de l'Innovation

Centre Condorcet - 162 Av. Docteur Schweitzer
33600 PESSAC
www.innovalis-aquitaine.org

Bureau Sud-Aquitaine
HELIOPARC - 2, Av. Pierre Angot - Bâtiment Ampère
64053 PAU Cedex 09

XII. ANNEXES

Phrases de risques R et S

Conseils de prudence concernant les substances et préparations dangereuses (phrases S)
R 1 Explosif à l'état sec.
R 2 Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition.
R 3 Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition.
R 4 Forme des composés métalliques explosifs très sensibles.
R 5 Danger d'explosion sous l'action de la chaleur.
R 6 Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air.
R 7 Peut provoquer un incendie.
R 8 Favorise l'inflammation des matières combustibles.
R 9 Peut exploser en mélange avec des matières combustibles.
R 10 Inflammable.
R 11 Facilement inflammable.
R 12 Extrêmement inflammable.
R 14 Réagit violemment au contact de l'eau.
R 15 Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables.
R 16 Peut exploser en mélange avec des substances comburantes.
R 17 Spontanément inflammable à l'air.
R 18 Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur-air inflammable/explosif.
R 19 Peut former des peroxydes explosifs.
R 20 Nocif par inhalation.
R 21 Nocif par contact avec la peau.
R 22 Nocif en cas d'ingestion.
R 23 Toxique par inhalation.
R 24 Toxique par contact avec la peau.
R 25 Toxique en cas d'ingestion.
R 26 Très toxique par inhalation.
R 27 Très toxique par contact avec la peau.
R 28 Très toxique en cas d'ingestion.
R 29 Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques.
R 30 Peut devenir facilement inflammable pendant l'utilisation.
R 31 Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique.
R 32 Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique.
R 33 Danger d'effets cumulatifs.
R 34 Provoque des brûlures.
R 35 Provoque de graves brûlures.
R 36 Irritant pour les yeux.
R 37 Irritant pour les voies respiratoires.
R 38 Irritant pour la peau.
R 39 Danger d'effets irréversibles très graves.
R 40 Effet cancérogène suspecté. Preuves insuffisantes (cancérogènes de catégorie 3).
R 41 Risque de lésions oculaires graves.
R 42 Peut entraîner une sensibilisation par inhalation.
R 43 Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
R 44 Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée.
R 45 Peut causer le cancer.
R 46 Peut causer des altérations génétiques héréditaires.

R 48 Risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée.
R 49 Peut causer le cancer par inhalation.
R 50 Très toxique pour les organismes aquatiques.
R 51 Toxique pour les organismes aquatiques.
R 52 Nocif pour les organismes aquatiques.
R 53 Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
R 54 Toxique pour la flore.
R 55 Toxique pour la faune.
R 56 Toxique pour les organismes du sol.
R 57 Toxique pour les abeilles.
R 58 Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement.
R 59 Dangereux pour la couche d'ozone.
R 60 Peut altérer la fertilité.
R 61 Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.
R 62 Risque possible d'altération de la fertilité.
R 63 Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.
R 64 Risque possible pour les bébés nourris au lait maternel.
R 65 Nocif: peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.
R 66 : l'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.
R 67 : l'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolences et vertiges
R 68 : Possibilité d'effets irréversibles (mutagènes de catégorie 3).
Conseils de prudence concernant les substances et préparations dangereuses (phrases S)
S 1 Conserver sous clé.
S 2 Conserver hors de la portée des enfants.
S 3 Conserver dans un endroit frais.
S 4 Conserver à l'écart de tout local d'habitation.
S 5 Conserver sous ... (liquide approprié à spécifier par le fabricant).
S 6 Conserver sous ... (gaz inerte à spécifier par le fabricant).
S 7 Conserver le récipient bien fermé.
S 8 Conserver le récipient à l'abri de l'humidité.
S 9 Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.
S 12 Ne pas fermer hermétiquement le récipient.
S 13 Conserver à l'écart des aliments et boissons y compris ceux pour animaux.
S 14 Conserver à l'écart des ... (matière(s) incompatible(s) à indiquer par le fabricant).
S 15 Conserver à l'écart de la chaleur.
S 16 Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer.
S 17 Tenir à l'écart des matières combustibles.
S 18 Manipuler et ouvrir le récipient avec prudence.
S 20 Ne pas manger et ne pas boire pendant l'utilisation.
S 21 Ne pas fumer pendant l'utilisation.
S 22 Ne pas respirer les poussières.
S 23 Ne pas respirer les gaz/vapeurs/ fumées/aérosols (terme(s) approprié(s) à indiquer par le fabricant).
S 24 Éviter le contact avec la peau.
S 25 Éviter le contact avec les yeux.
S 26 En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S 27 Enlever immédiatement tout vêtement souillé ou éclaboussé.
S 28 Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec ...(produits appropriés à indiquer par le fabricant).
S 29 : Ne pas jeter les résidus à l'égout.

S 30 Ne jamais verser de l'eau dans ce produit.
S 33 Éviter l'accumulation de charges électrostatiques.
S 35 Ne se débarrasser de ce produit et de son récipient qu'en prenant toute précaution d'usage.
S 36 Porter un vêtement de protection approprié.
S 37 Porter des gants appropriés.
S 38 En cas de ventilation insuffisante, porter un appareil respiratoire approprié.
S 39 Porter un appareil de protection des yeux/du visage.
S 40 Pour nettoyer le sol ou les objets souillés par ce produit, utiliser ... (à préciser par le fabricant).
S 41 En cas d'incendie et/ou d'explosion ne pas respirer les fumées.
S 42 Pendant les fumigations/pulvérisations porter un appareil respiratoire approprié (terme(s) approprié(s) à indiquer par le fabricant).
S 43 En cas d'incendie utiliser... (moyens d'extinction à préciser par le fabricant. Si l'eau augmente /es risques, ajouter " Ne jamais utiliser d'eau ").
S 45 En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
S 46 En cas d'ingestion consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
S 47 Conserver à une température ne dépassant pas ... °C (à préciser par le fabricant).
S 48 Maintenir humide avec... (moyen approprié à préciser par le fabricant).
S 49 Conserver uniquement dans le récipient d'origine.
S 50 Ne pas mélanger avec...(à spécifier par le fabricant).
S 51 Utiliser seulement dans des zones bien ventilées.
S 52 Ne pas utiliser sur de grandes surfaces dans les locaux habités.
S 53 Éviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.
S 56 Éliminer ce produit et son récipient dans un centre de collecte des déchets dangereux ou spéciaux.
S 57 Utiliser un récipient approprié pour éviter toute contamination du milieu ambiant.
S 59 Consulter le fabricant ou le fournisseur pour des informations relatives à la récupération ou au recyclage.
S 60 Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux.
S 61 Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.
S 62 En cas d'ingestion, ne pas faire vomir : consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
S 63 : En cas d'accident par inhalation, transporter la victime hors de la zone contaminée et la garder au repos.
S 64 : En cas d'ingestion, rincer la bouche avec de l'eau (seulement si la personne est consciente).

Avantages et Inconvénients de techniques de régénération des solutions de dégraissage

Technique	Principe	Conditions d'utilisation	Avantages	Inconvénients	Coûts
Déshuilage statique	Coalescence et séparation gravitaire	<ul style="list-style-type: none"> • Produit relargant • pH 5 à 14 • T = ambiante à 100°C 	<ul style="list-style-type: none"> • Facilité d'utilisation • Coût investissement réduit • Bonne efficacité sur les huiles relarguées • Phase huileuse extraite concentrée (> 90 % huiles) 	<ul style="list-style-type: none"> • Aucune efficacité sur les huiles émulsionnées • Efficacité très limitée sur l'extraction des particules • Nettoyages périodiques (extraction des boues décantées) 	3,2 à 100 K€ suivant le débit et le matériau
Centrifugation	Séparation gravitaire accélérée par la force centrifuge (10 000 g)	<ul style="list-style-type: none"> • Produit plutôt relargant et non moussant • pH 5 à 14 • T = ambiante à 100°C 	<ul style="list-style-type: none"> • Facilité d'utilisation • Bonne efficacité de déshuilage • Permet d'extraire les particules (lourdes) • Phase huileuse extraite concentrée (> 90 % huiles) 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût d'investissement élevé • Machine à éjection de solides indispensable si taux particules > 0.05 % • Efficacité parfois limitée sur les huiles émulsionnées • Démontage régulier du bol sur les machines à rétention de solides • Prévoir une préfiltration du fluide 	<ul style="list-style-type: none"> • Machines à rétention de solides à partir de 10 K€ • Machines à éjection de solides à partir de 55 K€
Microfiltration / ultrafiltration	Perméation au travers d'une membrane perméable sous l'action d'un gradient de pression. Circulation tangentielle à la surface de la membrane	<ul style="list-style-type: none"> • Produit compatible avec les membranes "ultrafiltrable" • pH membrane organiques 3 à 10 membranes minérales 0 à 13 • Température membrane organique < 60°C membrane minérale < 100°C • Pression transmembranaire microfiltration ~ 1 MPa ultrafiltration ~ 5 MPa 	<ul style="list-style-type: none"> • Très efficace pour le déshuilage, même les huiles émulsionnées • Très efficace pour l'épuration particulaire • Bien adapté à l'épuration de gros volume de lessive 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût d'investissement élevé • Colmatage des membranes, prévoir des cycles de lavages chimiques des membranes • Phase huileuse peu concentrée (30 à 50 % d'huile) • Coût d'exploitation élevé, prévoir une automatisation de l'installation • Prévoir une préfiltration du fluide • Réajustement de la concentration en lessive après UF 	Très variable en fonction du débit de traitement, du type de membrane, du matériau et de l'automatisation. A titre d'exemple de 35 k€ (50 l/h) à 160 k€ (650 l/h)

Source : Cetim

Listing fournisseurs de lessives et de machines lessivielles

Fournisseurs Lessives	Adresse	Pays	Contacts	E-Mail	Téléphone	Fax	Web	PRODUITS
AVANTEC Aquitaine	8 rue du professeur Jeannaney BP 60094 33041 Bordeaux	France	BARRET François	Fbarret@avantec.dehon.com	05 56 40 63 81	05 56 40 63 70	www.avantec.dehon.com	
C2M AUROCHS Industrie Distributeur France de BORER CHEMIE AG	101 av du Général Leclerc 75 014 PARIS	France	LE GALLOU Jean BOISNEL Andre	C2M.AUROCHS.industrie@wanadoo.fr	01 40 44 61 63 08 20 82 11 34	01 40 44 52 56	www.borer.ch	Deconex
CHEMETALL	51 rue Pierre BP 310 92588 Clichy Cedex	France	GARNIER Gilles Responsable R&D	gilles.garnier@chemetall.com	01 47 15 38 00	01 47 37 46 60	www.chemetall.fr	Gardoclean S, Gardoclean T, Gardoclean A
DST-KEMI	AAN LABOREX 21 rue du Faubourg d'Arras 59000 LILLE	Distributeur en France : Laborex	GRANSART Serge Responsable Sud Ouest 06 78 83 77 88	dst-kemi@wanadoo.fr	03 20 29 19 49	03 20 49 08 43	www.dstdegreez.com	Enviro-dégraissant DST
HENKEL	3 allée Emile Reynaud 77200 Torcy	France	JULVEZ Mariano CHARUEL Yves	mariano.julvez@fr.henkel.com yves.charuel@fr.henkel.com	01 60 17 02 02	01 60 17 32 91	www.henkel.com	P3-Saxin, P3-Upon, Neutracon, Neutracare, P3 Almeco, Ridoline, Progal, Aquafontain.
MMCC	ZI La Massane 13210 Saint-Rémy-de-Provence	France	BESNIER Thierry Directeur commercial France 06 73 89 77 39	thierry.besnier@mmcc.fr	04 90 92 74 70	04 90 92 32 32	http://www.mmcc.fr	DETERNET
SID Société Industrielle de Diffusion	2 rue Antoine Etex 94020 Créteil	France	DUFOUR Marc Directeur régional 06 85 54 09 61	contact@sid.tm.fr	01 45 17 43 00	01 43 99 98 65	www.sid.tm.fr	Asper, Asperal, dorene, ultrabac, deterbac, fontbio
SOCOMOR (Groupe Méaban)	ZI du Prat RP 3707 56037 Vannes	France	BILLOU Pierre	pbillou@socomor.com	05 61 82 16 32 06 07 88 72 35		www.meaban.com www.socomor.com	Comoral DSP

Fournisseurs Machines	Adresse	Pays	Contacts pour l'Aquitaine	E-Mail	Téléphone	Fax	Web	Solutions de dégraissage lessiviel commercialisées				Domaine d'activité		
								IMMERSION	ASPERSION	ULTRA SONS	BIOLOGIQUES	INTER-	MAINTENANCE	ULTRA-PROPRE
AAN LABOREX	21 rue du Faubourg d'Arras 59000 LILLE	France	GRANSART Serge Responsable Sud Ouest 06 78 83 77 88	contact@laborex.fr sergegransart@aol.com	03 20 29 19 49	03 20 49 08 43	www.laborex.fr	☺	☺	☺		☺	☺	
AEE Ateliers équipements électriques	15 rue L.J. Thenard BP 188 71105 Chalon Sur Saone	France	Canitrot Pierre	p.canitrot.aee@online.fr	03 85 41 30 37	03 85 41 61 14	http://aee.fr.free.fr/				☺ Fontaines			
ALPAGEM	71 chemin des vergers 74700 Domancy	France	METRAL Maurice Gérant	contact@alpagem.com	04 50 47 35 35	04 50 47 35 34	www.alpagem.com	☺	☺	☺		☺	☺	☺
Amsonic France SAS	110 Rue des frères Voisin Parc d'affaires de la Vallée de l'Ozon 69970 CHAPONNAY /	France	PICAUDE, M	amsonic.fr@amsonic.com	04 37 28 18 00	04 37 28 18 01	www.amsonic.com		☺	☺				☺
Flonic sprl	Av. Léon Champagne, 2 1480 Tubize (Saintes)	Belgique	Brodsky Marc	brodsky@flonic.be	+32/2 788.84.20	+32/2 788.84.29	http://www.aquagamma.be		☺	☺				
ARODEX	5, rue du maire Geiger 67250 SOULTZ sous FORÊTS	Distributeur produits MAFAC et KLN	ROEDER Michel	contact@arodex.com mroeder.arodex@wanadoo.fr	03 88 80 95 09 06 07 63 74 16	03 88 80 51 60	http://www.arodex.com/	☺	☺	☺		☺	☺	☺
CLEAN 3 (Groupe Méaban)	ZI du Prat RP 3707 56037 Vannes cedex	France	IZARD Daniel Représentant Sud ouest	dizard@clean3.com	02 97 43 77 43 06 08 68 67 05	02 97 54 51 80	www.clean3.com				☺ Fontaines			
DBM France	12 avenue des Saules 60600 Oullins 9 chemin du Marin 31100 Toulouse	France Région Sud	CAPARROS Claude Directeur d'exploitation COSTES Daniel	caparros@dbmtechnologie.com d.costes@wanadoo.fr	04 72 68 81 20	04 72 68 81 21	www.dbm-france.com	☺	☺	☺		☺	☺	☺
DURR Ecoclean S.A.S.	Rue des Etats-Unis 72540 LOUE	France	MENARD Georges	info.france@ecoclean.durr.com	02 43 39 78 00	02 43 39 78 01	http://www.durr.ecoclean.com	☺	☺	☺				☺
FISA	ZAC des Gatinés 91600 Savigny sur Orge	France	DEMARY Bernard ou MICROSEMI (distributeur Aquitaine Fisa)	sales@fisa.com	01 69 54 20 00	01 69 54 20 20	http://www.fisa.com				☺	☺	☺	☺
GUYSON	1 rue du Gué 77990 Le Mesnil Amelot	France	M. ANSELME	contact@guyson.fr	01 60 27 25 00	01 60 27 25 09	http://www.guyson.fr		☺	☺		☺	☺	
Jean BREL SA	2 à 24 avenue de Stalingrad 93240 STAINS	France	M Payen	jbsa@jeanbrel.com	01 49 71 17 00	01 48 23 09 33	http://www.jeanbrel.com	☺	☺	☺				
MECANOLAV RIDEL SA	3 bd industriel BP 24 76270 Neufchatel en Bray	France	RIDEL Xavier LEMONNIER Astrid	contact@mecanolav.com	02 35 93 00 78	02 35 94 14 20	www.mecanolav.com	☺	☺					
METALAS France	2, rue des Iris 44119 TREILLIERES	France	M. Renard	metalas@wanadoo.fr	02 40 94 53 47 06 61 33 43 43		www.metalas.com	☺	☺	☺		☺	☺	☺
MICROSEMI	18 rue Boudeville ZI de Thibaud 31100 Toulouse	France	DEPIS José	microsemi@infonie.fr	05 61 41 61 08	05 61 41 22 50				☺		☺	☺	☺
MONDE MACHINES	1 rue de Lorraine 92600 Asnières	France Distributeur produits Roll	BOUTALBI Sylvie chargée d'affaires	commercial@monde-machines.fr	01 41 32 21 70	01 47 90 08 29	www.monde-machines.fr	☺	☺	☺				
NOVATEC	33 rue Claudius Pionchon 69003 Lyon	France	BABOIN Jacques	jahm.baboin@wanadoo.fr	04 72 91 68 73 06 23 76 59 51	04 72 91 68 73	www.novatec.it		☺	☺		☺		☺
PERO France	16 av. du Québec BP 138 91944 Courtaboeuf cedex	France	M. COMBE	Pero-France@wanadoo.fr	01 64 46 40 40	01 64 46 05 28	www.pero-france.com	☺	☺			☺	☺	
RSA Systèmes Ebavurage et Tronçonnage S.à.r.l	8 rue Charles Desgranges ZI du Grand Bois 57202 Sarrequevines	France	NAU, M	rsa@rsa.de	03 87 87 27 21	03 87 84 17 05	http://www.rsa.de	☺	☺			☺		
SAFETY KLEEN	6 rue du Parc Parc Industriel Euronord 31150 Brugières	France	CAMON, M	e.camon@sk-euro.com	05 61 74 87 37	05 61 82 72 07	http://www.safety-keean.co.uk	☺	☺		☺	☺	☺	
TECHNETT	37 rue René Cassin 74240 Gaillard	France Distributeur produits MTM et Martin Walter	SCHWARZ Jürgen	technett@wanadoo.fr	04 50 36 73 33	04 50 36 73 33	www.mtm-gmbh.com www.walter-ultraschall.de	☺	☺	☺				☺
UNITECH ANNEMASSE	208 route des Tattes, ZI de Borty 74380 CRANVES-SALES	France	POIROT Alain	unitech2@wanadoo.fr	04 50 36 76 00	04 50 31 61 94	www.unitechannemasse.fr	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺