



**Les substances dangereuses
prioritaires
de la directive cadre sur l'eau
Fiches de données technico-
économiques**

Rapport

Ministère de l'Écologie et du Développement Durable

J.-M. BRIGNON, L. MALHERBE, S. SOLEILLE

Unité MECO

Direction des Risques Chroniques

MARS 2004

Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau

Fiches de données technico- économiques

Rapport

Ministère de l'Écologie et du Développement Durable

MARS 2004

J.-M. BRIGNON, L. MALHERBE, S. SOLEILLE

Ce document comporte 106 pages (hors couverture).

| | Rédaction | Vérification | Approbation |
|----------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| NOM | Jean-Marc BRIGNON, Laure MALHERBE, Sébastien SOLEILLE | Michel NOMINÉ | Frédéric MARCEL |
| Qualité | Ingénieurs de la DRC | Directeur scientifique de la DRC | Directeur adjoint de la DRC |
| Visa | | | |

TABLE DES MATIERES

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| Résumé | 3 |
| Glossaire | 6 |
| Introduction..... | 8 |
| 1. Chloroalcanes C10-C13 ou paraffines chlorées à chaîne courte, PCCC | 9 |
| 2. Di(2-éthylhexyl)phtalate, DEHP | 18 |
| 3. Hexachlorobenzène..... | 39 |
| 4. Hexachlorobutadiène, HCBd | 47 |
| 5. Nonylphénols et leurs éthoxylates | 53 |
| 6. Pentachlorobenzène | 73 |
| 7. Le Cadmium et ses composés (fiche provisoire)..... | 76 |
| 8. Hydrocarbures aromatiques polycycliques, HAP (fiche provisoire)..... | 84 |
| 9. Pentabromodiphényléthers, PBDE (fiche provisoire) | 89 |
| 10. Tributylétain, TBT (fiche provisoire)..... | 93 |
| 11. Trichlorobenzène, TCB (fiche provisoire)..... | 102 |
| Conclusion | 106 |

RESUME

La directive cadre sur l'eau¹ définit dans son article 16 un cadre légal et méthodologique pour une hiérarchisation des substances polluantes pour les milieux aquatiques. Dans ce cadre, la décision 2455/2001 du 16 décembre 2001² établit une liste de substances prioritaires, dont certaines sont considérées comme dangereuses. Le rejets, émissions et pertes de ces substances dangereuses prioritaires doivent être progressivement supprimés, dans un délai de vingt ans.

Cette étude évalue les enjeux économiques posés en France par la suppression des émissions et la substitution des substances dangereuses prioritaires, à partir de recherches bibliographiques et d'enquêtes auprès des institutions techniques professionnelles et des sites industriels concernés.

Ce rapport contient deux types de fiches sur les onze substances dangereuses prioritaires (ou familles de substances) définies par la décision 2455/2001 : des fiches 'définitives', pour les chloroalcanes C10-C13, le di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP), l'hexachlorobenzène, l'hexachlorobutadiène, les nonylphénols et le pentachlorobenzène ; et des fiches 'provisoires' qui se limitent généralement à une brève synthèse de quelques études bibliographiques, pour le cadmium, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les pentabromodiphényléthers, le tributylétain et le trichlorobenzène. Ces fiches provisoires ne constituent que la première étape d'un travail qui devrait être poursuivi et finalisé en 2004.

Chaque fiche comprend pour la substance étudiée, dans la limite des données ayant pu être obtenues :

- Un point sur la réglementation nationale et internationale spécifique à la substance (classification, valeurs limites de rejet, restrictions d'emploi, interdiction).
- Une synthèse des données économiques fondamentales concernant la substance en France : production, importation et exportation, utilisations diverses, voies d'émission dans l'environnement, description des acteurs économiques impliqués (chiffre d'affaires, emploi).
- Les possibilités de suppression des rejets (substitution de ces substances par des substances ou des techniques alternatives, traitement des effluents), leurs avantages et inconvénients, leurs limites et leurs coûts.

L'élimination de toute présence dans l'environnement des substances prioritaires dangereuses étudiées ici sera plus ou moins facile en fonction des composés.

Pour le pentachlorobenzène, cela ne posera sans doute aucune difficulté dans la mesure où ce produit, qui n'est actuellement plus produit ni utilisé en France, ne semble déjà plus présent dans l'environnement (à confirmer sur le bassin Rhin-Meuse).

L'hexachlorobenzène et l'hexachlorobutadiène ne sont plus ni produits, ni utilisés en France. Il existe toutefois encore des sources de rejet de ces substances, notamment comme sous-produits de la production et de l'utilisation de certains solvants chlorés. Des méthodes de traitement existent a priori pour les éliminer des rejets aqueux. Mais nous n'avons pas

¹ Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

² Décision n° 2455/2001/CE du Parlement européen et du Conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE.

pu obtenir de données précises sur le coût ou l'efficacité de ces techniques.

Les chloroalcanes C10-C13 ne sont plus produits en France et leur utilisation a très fortement décliné depuis une dizaine d'années. Des produits de substitution existent pour la plupart de leurs usages. Il semble toutefois qu'une substitution totale de ces substances pose des problèmes de sécurité dans la mesure où elles bénéficient de propriétés ignifugeantes particulières.

Certains usages du DEHP sont déjà interdits. Des produits de substitution existent pour les usages restants (plastifiant de PVC) mais ils ne semblent pas présenter pas un aussi bon rapport qualité / prix.

Les nonylphénols sont utilisés dans la production d'additifs pour plastiques et surtout dans celles d'éthoxylates de nonylphénols. Ceux-ci sont utilisés dans de très nombreux secteurs d'activité. Les données que nous avons pu rassembler sur les différents usages des éthoxylates de nonylphénols sont assez fragmentaires et le plus souvent uniquement qualitatives. Il semble cependant que dans de nombreux secteurs d'activité il soit possible de leur trouver des produits de substitution à un coût acceptable. Toutefois pour le secteur du nettoyage industriel, les émissions potentielles sont importantes et les possibilités de substitution semblent pénétrer plus lentement, peut-être pour des raisons de coût proportionnellement plus grand que pour d'autres secteurs. Pour le secteur du textile, des alternatives semblent disponibles, à un coût supportable, mais la profession ne paraît pas encore avoir cherché dans son ensemble à les adopter. Des données manquent pour un certain nombre de secteurs, notamment celui de la métallurgie.

La plupart de ces substances sont considérées comme dangereuses depuis plusieurs années. Les industriels ont fait preuve d'anticipation et ont cherché à leur trouver des produits de substitution depuis quelque temps. Certaines d'entre elles, notamment pour des raisons d'ordres sanitaire et environnemental ne sont déjà plus ni produites, ni utilisées en France, voire en Europe.

Certaines des utilisations restantes semblent plus difficiles à supprimer, pour des raisons de disponibilité de produits de substitution, de coût ou de sécurité. Les petites et moyennes entreprises, notamment dans les secteurs du cuir et du textile, sont en outre assez dépendantes de leurs fournisseurs de produits chimiques et ne peuvent pas forcément exiger de ceux-ci qu'ils suppriment ces substances dangereuses prioritaires de la formulation de leurs produits.

Tableau 1. Récapitulatif de la production et des utilisations des différentes substances

| Substance | Production en France | Utilisation en France | Secteurs d'activité concernés | Évolution utilisation | Commentaires |
|-------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Chloroalcanes, C10-C13 | Non | 222 tonnes en 2002 | (Métallurgie), caoutchouc, peintures | Forte baisse | Éventuels problèmes de sécurité si l'on veut supprimer les usages restants |
| DEHP | 60 000 tonnes par an | 35 000 tonnes par an | PVC (plastifiant) | Baisse | Des substituts existent (mais moins généralistes et plus chers) |
| HCB | Non | Non | Sous-produit solvants chlorés | | Des techniques de traitement existent |
| HCBD | Non | Non | Sous-produit solvants chlorés | Forte baisse des rejets | Des techniques de traitement existent |
| Nonylphénols | Non | Oui | Additifs pour plastiques Fabrication d'éthoxylates de nonylphénols) | Baisse | |
| - Éthoxylates de nonylphénols | Quelques dizaines de milliers de tonnes ? | Oui | Chimie, polymères, tannerie, textile, métallurgie, nettoyage industriel, phytosanitaire, papier, etc. | Baisse | |
| Pentachloro-benzène | Non | Non | Aucun ? | | Pas de présence constatée dans l'environnement |

GLOSSAIRE

| | |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| BREF : | Best Available Techniques Reference Document |
| CEN : | Comité européen de normalisation |
| CITEPA : | Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique |
| COPACEL : | Confédération française de l'industrie des papiers, cartons et celluloses |
| CREPIM : | Centre de recherche et d'études sur les procédés d'ignifugation des matériaux |
| DCE : | Directive cadre sur l'eau |
| DEHP : | Di(2-éthylhexyl)phtalate |
| DINP : | Diisononylphtalate |
| DOP : | Dioctylphtalate |
| DRIRE : | Direction régionale de l'industrie, de la recherche et de l'environnement |
| ECB : | European Chemicals Bureau |
| ECPI : | European Council for Plasticisers and Intermediates |
| ECSA : | European Chlorinated Solvent Association |
| FIPEC : | Fédération des industries de peintures, encres et colles |
| HAP : | Hydrocarbures aromatiques polycycliques |
| HCB : | Hexachlorobenzène |
| HCBD : | Hexachlorobutadiène |
| IFREMER : | Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer |
| IPCS : | International Programme on Chemical Safety |
| IPPC : | Integrated pollution prevention and control |
| JRC : | Joint Research Center |
| MVC : | Monochlorure de vinyle |
| OMI : | Organisation maritime internationale |
| OMS : | Organisation mondiale de la Santé |
| OSPAR : | Convention Oslo/Paris (pour la protection de l'environnement marin de l'Atlantique Nord-Est) |
| PBDE : | Pentabromodiphényléther |
| PCB : | Polychlorobiphényles |
| PCCC : | Paraffines chlorées à chaîne courte |
| PCCL : | Paraffines chlorées à chaîne longue |
| PCCM : | Paraffines chlorées à chaîne moyenne |
| PEC : | Probable effect concentration |
| PeCB : | Pentachlorobenzène |
| PNEC : | Predicted no effect concentration |
| POP : | Polluant organique persistant |
| PVA : | Polyvinyle acétate |
| PVC : | Polychlorure de vinyle |
| SCCP : | Short chain chlorinated paraffins |

| | |
|----------|---------------------------------------------------|
| SNCP : | Syndicat national du caoutchouc et des polymères |
| SPMP : | Syndicat des producteurs de matières plastiques |
| TBT : | Tributylétain |
| TCB : | Trichlorobenzène |
| TNPP : | Trinonylphénol phosphite |
| UIC : | Union des industries chimiques |
| UIPP : | Union des industries de la protection des plantes |
| UNECE : | United Nations Economic Commission for Europe |
| US EPA : | United States Environment Protection Agency |

INTRODUCTION

La directive cadre sur l'eau³ définit dans son article 16 un cadre légal et méthodologique pour une hiérarchisation des substances polluantes pour les milieux aquatiques. Dans ce cadre, la décision 2455/2001 du 16 décembre 2001⁴ établit une liste de substances prioritaires, dont certaines sont considérées comme dangereuses. Les rejets, émissions et pertes de ces substances dangereuses prioritaires doivent être progressivement supprimés, dans un délai de vingt ans. Des mesures de réduction des émissions devaient être proposées par la Commission, au moins pour le contrôle des sources ponctuelles avant fin 2003.

L'objectif de cette étude est d'évaluer les enjeux économiques posés en France par la suppression des émissions et la substitution des substances dangereuses prioritaires. En plus de recherches bibliographiques, elle a été menée en enquêtant auprès des institutions techniques professionnelles concernées et directement auprès de sites industriels.

Ce rapport contient deux types de fiches sur les onze substances dangereuses prioritaires (ou familles de substances) définies par la décision 2455/2001 : des fiches 'définitives', pour les chloroalcanes C10-C13, le di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP), l'hexachlorobenzène, l'hexachlorobutadiène, les nonylphénols et le pentachlorobenzène ; et des fiches 'provisoires' qui se limitent généralement à une brève synthèse de quelques études bibliographiques, pour le cadmium, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les pentabromodiphényléthers, le tributylétain et le trichlorobenzène. Ces fiches provisoires ne constituent que la première étape d'un travail qui devrait être poursuivi et finalisé en 2004.

Chaque fiche comprend pour la substance étudiée, dans la limite des données ayant pu être obtenues :

- Un point sur la réglementation nationale et internationale spécifique à la substance (classification, valeurs limites de rejet, restrictions d'emploi, interdiction).
- Une synthèse des données économiques fondamentales concernant la substance en France : production, importation et exportation, utilisations diverses, voies d'émission dans l'environnement, description des acteurs économiques impliqués (chiffre d'affaires, emploi).
- Les possibilités de suppression des rejets (substitution de ces substances par des substances ou des techniques alternatives, traitement des effluents), leurs avantages et inconvénients, leurs limites et leurs coûts.

³ Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

⁴ Décision n° 2455/2001/CE du Parlement européen et du Conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE.

1. CHLOROALCANES C10-C13 OU PARAFFINES CHLOREES A CHAINE COURTE, PCCC

1.1 RESUME

Identifiés depuis plusieurs années comme des substances dangereuses, les chloroalcanes C10-C13, ou paraffines chlorées à chaîne courte (PCCC), ont vu leur consommation diminuer très fortement. Ils ne sont plus produits en France et, à partir de 2004, ne devraient plus y être utilisés que comme plastifiants et comme retardateurs de flamme dans des peintures et des caoutchoucs. Des substituts variés existent pour la plupart de leurs usages et les ont remplacés dans la majorité des cas. La substitution va peut-être devenir difficile pour les usages restants dans la mesure où les paraffines chlorées à chaîne courte semblent être nécessaires pour répondre à certaines normes de sécurité (ignifugation).

1.2 SITUATION PRESENTE

1.2.1 Définition et caractéristiques principales

Les chloroalcanes, ou paraffines chlorées, sont des mélanges de n-alcanes polychlorés, produits par la réaction de chlore avec certaines fractions de paraffines issues de la distillation du pétrole. La longueur de la chaîne carbonée des produits commerciaux est généralement comprise entre C10 et C30. Le contenu en chlore est généralement compris entre 40 et 70 %. On distingue les chloroalcanes à chaîne courte (C10-C13), qui sont ceux qui nous intéressent, ceux à chaîne moyenne (C14-C17), ceux à chaîne longue (C18-C20) et les cires en C24.

Les chloroalcanes C10-C13 sont plus couramment appelés paraffines chlorées à chaîne courte (PCCC).⁵ Ils peuvent être contenus dans de nombreux produits industriels différents. Il s'agit le plus souvent de mélanges de molécules de différentes longueurs de chaîne carbonée et de différents taux de chloration. Le nombre CAS le plus courant pour les désigner est le 85535-84-8.

1.2.2 Réglementation

Plusieurs textes considèrent les paraffines chlorées à chaîne courte comme dangereuses et en limitent l'usage.

⁵ En anglais : Short Chain Chlorinated Paraffins ou SCCP.

1.2.2.1 Classification

La directive 98/98/CE⁶ considère que les paraffines chlorées à chaîne courte sont dangereuses pour l'environnement, nocives et cancérogènes catégorie 3⁷.

1.2.2.2 Restriction d'usage

- Une mesure de l'OSPAR, la décision PARCOM 95/1, exige l'abandon, d'ici la fin de 1999, de l'utilisation des paraffines chlorées à chaîne courte comme plastifiants dans les peintures et les revêtements, comme plastifiants dans les produits d'étanchéité, dans les fluides de travail des métaux et comme agent ignifuge (retardateurs de flamme) dans le caoutchouc, les matières plastiques et les textiles, excepté dans le cas de certaines applications dans les barrages et les mines, où la date limite d'abandon a été fixée à fin 2004.
- La directive 2002/45/CE⁸ interdit la mise sur le marché de produits contenant des concentrations en chloroalcane en C10-C13 supérieures à 1 % pour l'usinage des métaux et le graissage du cuir. En outre elle exige qu'avant le 1^{er} janvier 2003, toutes les utilisations restantes des paraffines chlorées à chaîne courte soient réexaminées par la Commission, en coopération avec les États membres et la commission OSPAR, à la lumière de toute nouvelle donnée scientifique pertinente concernant les risques présentés par les paraffines chlorées à chaîne courte pour la santé et l'environnement.
- Le décret n° 2003-879 du 8 septembre 2003⁹ transcrit notamment la directive 2002/45/CE en interdisant la mise sur le marché de préparations pour l'usinage des métaux ou le graissage du cuir contenant des concentrations en paraffines chlorées à chaîne courte supérieures à 1 %, à partir du 1^{er} janvier 2004.

1.2.3 Production

D'après Euro Chlor, association représentant l'industrie du chlore, il n'y a plus de production de paraffines chlorées à chaîne courte en France. Certaines entreprises produisent des paraffines chlorées à chaînes moyenne et longue mais pas courte. Il semble que deux entreprises en produisent en Europe : Caffaro, une entreprise italienne, et Ineos Chlor (anciennement ICI Chlor-Chemicals). Ineos Chlor commercialise ses paraffines chlorées (à chaînes courte, moyenne et longue) sous le nom de 'Cereclor'.

⁶ Directive 98/98/CE de la Commission, du 15 décembre 1998, portant vingt-cinquième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil, du 27 juin 1967, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.

⁷ Dangereuses pour l'environnement R50-53, nocives, cancérogènes catégorie 3 (Carc. Cat. 3; R 40 ; N ; R 50-53).

⁸ Directive 2002/45/CE du Parlement européen et du Conseil du 25 juin 2002 portant vingtième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil en ce qui concerne la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (paraffines chlorées à chaîne courte).

⁹ Décret n° 2003-879 du 8 septembre 2003 relatif aux paraffines chlorées à chaîne courte et aux composés organostanniques et modifiant le décret n° 92-1074 du 2 octobre 1992 relatif à la mise sur le marché, à l'utilisation et à l'élimination de certaines substances et préparations dangereuses.

1.2.4 Utilisateurs intentionnels

On peut voir dans le tableau suivant la répartition des ventes (importations) de paraffines chlorées à chaîne courte en France en 2002.

*Tableau 2. Récapitulatif des usages et de la réglementation et importations de paraffines chlorées à chaîne courte en France en 2002 (en tonnes)
(Source : Euro Chlor, 2003 pour les chiffres de vente)*

| Secteur industriel | Réglementation européenne et nationale | Autres textes | Ventes France 2002 (en tonnes) |
|----------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Plastifiants PVC | | | – |
| Usinage du métal | Quasi-interdiction (décret du 8/09/2003) | Interdiction (OSPAR 1995) | 147 (probablement 0 en 2004) |
| Retardateur de flamme dans textiles et caoutchoucs | | Interdiction (OSPAR 1995) | 17 |
| Étanchéisation textile | | Interdiction (OSPAR 1995) | – |
| Peintures, mastics et adhésifs | | Interdiction (OSPAR 1995) | 57 |
| Cuir | Quasi-interdiction (décret du 8/09/2003) | | – |
| Total | | | 222 |

D'après Euro Chlor les chiffres pour l'année 2003 devraient montrer une sérieuse diminution, tout spécialement pour l'application pour le travail du métal. Celle-ci devrait être complètement supprimée en 2004.

1.2.4.1 Forte diminution des consommations

Ces ventes sont très faibles par rapport à ce qu'elles étaient il y a quelques années : la consommation de paraffines chlorées à chaîne courte en France était de plusieurs milliers de tonnes au début des années 1990 et en Europe elle s'élevait à 13 000 tonnes en 1994 et à 4 000 tonnes en 1998¹⁰. Euro Chlor et ses membres tendent depuis plusieurs années à diminuer la production et la consommation de ces produits : les membres d'Euro Chlor ont classifié les paraffines chlorées à chaîne courte comme dangereuses pour l'environnement, Euro Chlor a proposé au début des années 1990 une suppression progressive volontaire de la production de paraffines chlorées à chaîne courte pour l'usinage du métal¹¹ et le travail du cuir¹².

¹⁰ Lettington, N. et al. 2001. Consultation paper - Proposed EC directive on the use of short chain chlorinated paraffins (SCCPs) in metal working and leather finishing. Department of the Environment, Transport and the Regions.

¹¹ Moore, L. 1997. Risk-benefit analysis on the use of short-chain length chlorinated paraffins in cutting fluids in the metalworking industry. Risk & Policy Analysts Limited, Prepared for the Department of the Environment.

¹² Moore, L. 1997. Risk-benefit analysis on the use of short-chain length chlorinated paraffins in cutting fluids in the metalworking industry. Risk & Policy Analysts Limited, Prepared for the Department of the Environment.

Tableau 3. Utilisation de PCCC dans l'Union européenne en 1994 et 1998 (en tonnes)
(Source : Euro Chlor)¹³

| Secteur industriel | 1994 | 1998 | (Rappel France 2002) |
|----------------------------------------------------|---------------|--------------|----------------------|
| Plastifiants PVC | – | 13 | – |
| Usinage du métal | 9 380 | 2 018 | 147 |
| Retardateur de flamme dans textiles et caoutchoucs | 1 310 | 617 | 17 |
| Étanchéisation textile | 183 | 21 | – |
| Peintures, mastics et adhésifs | 1 845 | 713 | 57 |
| Cuir | 390 | 45 | – |
| Vente par distributeurs | 100 | 648 | – |
| Total | 13 208 | 4 075 | 222 |

1.2.4.2 Usinage du métal

Le travail du métal nécessite des fluides pour refroidir et lubrifier l'interface entre le métal et l'outil et pour enlever les éclats de métal coupé. À des pressions extrêmes, les paraffines chlorées sont utilisées comme additifs dans ces fluides. Elles réagissent avec la surface du métal au niveau moléculaire pour créer une couche lubrifiante continue, augmentant ainsi la durée de vie des outils et la qualité du produit fini. Certaines paraffines chlorées à chaîne courte présentent l'avantage d'avoir un fort taux de chloration et une faible viscosité.

Cette application a beaucoup diminué et sera supprimée en 2004, alors qu'en 1994, d'après Euro Chlor, plus de 2 800 tonnes de paraffines chlorées à chaîne courte furent utilisées en France dans l'industrie du métal.¹⁴ D'après un responsable d'un constructeur automobile français, son entreprise a éliminé les paraffines chlorées à chaîne courte dans ses processus depuis plusieurs années. Pour cela elle a demandé à ses fournisseurs de les supprimer de leurs produits. Elles ont été remplacées d'abord par des paraffines chlorées à chaîne moyenne et surtout à chaîne longue. Actuellement, ces substances sont progressivement remplacées par des produits non chlorés.

Ineos Chlor propose maintenant pour l'usinage du métal, à la place de paraffines chlorées à chaîne courte, la catégorie 'E' de Cereclor, constituée de paraffines chlorées à chaîne moyenne. L'entreprise affirme que ces produits ont les mêmes propriétés que les paraffines chlorées à chaîne courte en ce qui concerne la lubrification à pression extrême mais qu'ils sont plus efficaces, en termes de résistance à la corrosion notamment.

1.2.4.3 Plastifiants et retardateurs de flamme dans des peintures et revêtements

Les paraffines chlorées à chaîne courte sont utilisées comme plastifiants secondaires, pour réduire l'utilisation de plastifiants primaires (des produits comme le DEHP, souvent plus coûteux). Elles peuvent également faire office de retardateurs de flamme mais il ne s'agit

¹³ Lettington, N. et al. 2001. Consultation paper - Proposed EC directive on the use of short chain chlorinated paraffins (SCCPs) in metal working and leather finishing. Department of the Environment, Transport and the Regions.

¹⁴ Cité dans : Environment Agency, Health & Safety Executive. 1999. European Union Risk Assessment Report - alkanes, C 10-13, chloro. European Chemicals Bureau, Institute for Health and Consumer Protection.

en principe pas de leur fonction principale (CREPIM).

Rhodia fabrique des produits contenant des paraffines chlorées (ceux de la gamme Alaiflex, souvent utilisés comme plastifiants) mais nous ne savons pas si certaines de ces paraffines chlorées sont à chaîne courte.

Les catégories 50LV, 60L, 63L et 65L de Cereclor, produit par Ineos Chlor, sont des paraffines chlorées à chaîne courte. Le Cereclor 65L est utilisé comme additif retardateur de flamme dans des peintures et comme plastifiant dans les peintures de maçonnerie à base d'acrylique. Le Cereclor 50LV est utilisé comme plastifiant pour les peintures à base de nitro-cellulose.¹⁵

1.2.4.4 Retardateurs de flamme dans des caoutchoucs

Des paraffines chlorées à chaîne courte fortement chlorées (contenant de 63 à 71 % de chlore, en poids) sont utilisées comme retardateurs de flamme et comme plastifiants dans les caoutchoucs. Elles servent à la fabrication de pièces techniques pour l'équipement industriel (bandes transporteuses, tapis roulants haute densité surtout destinés aux mines de charbon, etc.), de pièces techniques pour le BTP ainsi que pour les industries aéronautiques, ferroviaires, navales, etc. Les paraffines chlorées à chaîne courte sont en général utilisées en complément d'autres retardateurs de flamme, comme le trioxyde d'antimoine ou l'hydroxyde d'aluminium. La proportion de paraffines chlorées à chaîne courte est de l'ordre de 1 à 10 %.¹⁶

La durée de vie des tapis roulants destinés aux mines est d'environ 10 ans. Ils sont ensuite souvent recyclés en étant réduits en poudre pour servir ensuite à fabriquer des ceintures, des paillasons, des matériaux de construction, etc.¹⁷

Malgré une augmentation globale de la demande en retardateurs de flamme due à un durcissement des contraintes réglementaires concernant les risques d'incendie, la pression environnementale tend à faire décroître l'usage de retardateurs de flamme à base de produits halogénés, notamment les produits chlorés.¹⁸

1.2.4.5 Utilisations historiques

Les paraffines chlorées à chaîne courte ont eu également de nombreux autres usages, supprimés à l'heure actuelle : comme solution de trempage dans l'industrie du cuir, dans des mastics, comme agent imprégnant dans l'industrie du textile. Dans l'industrie du cuir des paraffines chlorées à chaînes plus longues (C16-C30) sont maintenant utilisées comme agent de graissage. En tant que retardateurs de flamme dans les cuirs, les paraffines chlorées à chaîne courte étaient souvent utilisées en complément d'un traitement urée-phosphate. Ce traitement a été remplacé par un autre.¹⁹

¹⁵ « 'Cereclor' in Paint », document d'information commerciale.

¹⁶ Environment Agency, Health & Safety Executive. 1999. European Union Risk Assessment Report - alkanes, C 10-13, chloro. European Chemicals Bureau, Institute for Health and Consumer Protection.

¹⁷ Environment Agency, Health & Safety Executive. 1999. European Union Risk Assessment Report - alkanes, C 10-13, chloro. European Chemicals Bureau, Institute for Health and Consumer Protection.

¹⁸ Troitzsch, J. 2002. Flame Retardants - Trends and Innovation. *Kunststoffe Plast Europe*, Vol. **92**, n° 9, pp. 41-44.

¹⁹ European IPPC Bureau. 2003. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins. European Commission.

1.2.5 Présence dans les eaux

Les données sur la présence de paraffines chlorées à chaîne courte dans les eaux sont difficiles à obtenir. En effet actuellement pour ces substances, aucune méthode d'analyse dans l'environnement n'est couramment acceptée par la communauté scientifique. Les méthodes analytiques sont actuellement en cours de développement et le choix exact des composés (ou mélange technique de composés) à déterminer n'est pas encore arrêté.²⁰

1.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

1.3.1 Techniques de traitement dans les effluents industriels

D'après un rapport (à paraître) du Centre national japonais de recherche pour la gestion du risque chimique²¹, le meilleur moyen de contrôler les rejets de paraffines chlorées à chaîne courte serait de traiter les rejets aqueux. Cependant, dans la mesure où ces substances sont souvent utilisées pour des buts précis dans des petites installations, les coûts d'équipement pourraient se montrer importants.

1.3.2 Produits de substitution

Les produits de substitution sont nombreux et sont abondamment utilisés pour diminuer l'utilisation de paraffines chlorées à chaîne courte depuis des années. Les principaux produits de substitution sont les autres paraffines chlorées, à chaînes moyenne et longue. D'autres produits de substitution sont des produits sulfuro-chlorés ou des produits non chlorés, voire non halogénés dans certains cas.

1.3.2.1 Usinage du métal

Les paraffines chlorées à chaîne moyenne ont des usages similaires aux paraffines chlorées à chaîne courte et peuvent les remplacer notamment comme additifs pour pression extrême dans les fluides de travail de métal. De même les paraffines chlorées à chaîne longue sont parfois utilisées comme additifs dans les fluides de travail du métal (notamment chez un constructeur automobile français et en Suède). Les esters alkyl phosphate et les esters acides gras sulfonates peuvent également remplacer les paraffines chlorées à chaîne courte comme additifs pression extrême dans les fluides de travail des métaux.²²

²⁰ INERIS. 2002. Cahier des charges technique des opérations de prélèvements et d'analyses des rejets de substances dangereuses dans l'eau. Complété par : European Commission. 2003. The Analysis of Short Chain Chlorinated Paraffins in the Aquatic Environment. Summary of the International Workshop on 27/28 November 2003, Berlin - Short Minutes and Actions needed -.

²¹ Iino, F. 2003. Exposure information on Short-Chain Chlorinated Paraffins in Japan. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

²² HELCOM. 2002. Implementing the HELCOM Objective with regard to Hazardous Substances - Guidance Document on Short Chained Chlorinated Paraffins (SCCP). Helsinki Commission - Baltic Marine Environment Protection Commission.

1.3.2.2 Peintures et revêtements

Les paraffines chlorées à chaîne moyenne peuvent également remplacer les paraffines chlorées à chaîne courte comme plastifiants pour peinture et comme additifs dans les mastics.²³

Dans les peintures et revêtements, des esters phthalate, des esters polyacryliques, des composés à base de diisobutyrate, de phosphate ou de bore sont suggérés comme alternatives.²⁴

1.3.2.3 Caoutchoucs

Encore une fois les paraffines chlorées à chaînes moyenne et longue peuvent en partie remplacer les paraffines chlorées à chaîne courte comme retardateurs de flamme dans les caoutchoucs. On peut également utiliser du trioxyde d'antimoine, de l'hydroxyde d'aluminium, des polymères acryliques, des composés contenant du phosphate²⁵ et des produits à base de brome.

Cependant, malgré des innovations techniques, la suppression des composés halogénés dans les retardateurs de flamme se révèle parfois difficile, pour des raisons à la fois techniques et économiques.²⁶ En effet les paraffines chlorées à chaîne courte sont nécessaires pour obtenir l'aptitude à la mise en œuvre du mélange caoutchouc et surtout ses propriétés de tenue au feu. D'après le syndicat national du caoutchouc et des polymères (SNCP), « elles entrent dans la composition de produits homologués selon des normes de sécurité très strictes auxquelles il ne pourrait plus être satisfait si elles étaient supprimées²⁷. »²⁸ Des paraffines chlorées à chaînes moyenne ou longue ont été substituées aux paraffines chlorées à chaîne courte lorsque cela était possible mais le SNCP estime que « leurs qualités intrinsèques ne permettent pas leur utilisation pour toutes les applications. »²⁹ Le caractère ignifugeant dépend de la proportion de chlore contenu dans les paraffines chlorées.³⁰ Or les paraffines chlorées à chaîne courte peuvent contenir, en poids, jusqu'à 71 % de chlore, alors que les paraffines chlorées à chaîne moyenne ne

²³ HELCOM. 2002. Implementing the HELCOM Objective with regard to Hazardous Substances - Guidance Document on Short Chained Chlorinated Paraffins (SCCP). Helsinki Commission - Baltic Marine Environment Protection Commission.

²⁴ HELCOM. 2002. Implementing the HELCOM Objective with regard to Hazardous Substances - Guidance Document on Short Chained Chlorinated Paraffins (SCCP). Helsinki Commission - Baltic Marine Environment Protection Commission.

²⁵ HELCOM. 2002. Implementing the HELCOM Objective with regard to Hazardous Substances - Guidance Document on Short Chained Chlorinated Paraffins (SCCP). Helsinki Commission - Baltic Marine Environment Protection Commission.

²⁶ Troitzsch, J. 2002. Flame Retardants - Trends and Innovation. *Kunststoffe Plast Europe*, Vol. **92**, n° 9, pp.41-44.

²⁷ Pour le transport, la norme NF F 16 101 sur le comportement au feu ; pour les bandes transporteuses, la norme ISO 340, la norme des mines HBL, les normes DIN 22109 et DIN 22118 ; pour les mines la directive ATEX 94/9/CE ; pour les bandes transporteuses utilisées dans les silos l'arrêté du 29 juillet 1998 relatif aux silos et aux installations de stockage de céréales, de graines, de produits alimentaires ou de tous autres produits organiques dégageant des poussières inflammables.

²⁸ Lettre du SNCP au ministère de l'Environnement (Émilie Derivière, bureau des substances et préparations chimiques, DPPR) en date du 10 avril 2002.

²⁹ Lettre du SNCP au ministère de l'Environnement (Émilie Derivière, bureau des substances et préparations chimiques, DPPR) en date du 10 avril 2002.

³⁰ L'action de retardement de flamme est due à la neutralisation des radicaux libres responsables de la propagation du feu par les radicaux libres de chlore produits par les paraffines chlorées.

peuvent dépasser 59 %.³¹

1.3.3 Bilan environnemental et sanitaire des alternatives

Les effets sanitaires et environnementaux des paraffines chlorées à chaînes plus longues sont encore peu connus. Ils sont actuellement présumés plutôt peu importants mais sont néanmoins surveillés de près.³² L'OSPAR notamment est en train de les étudier. Les substituts halogénés (notamment ceux à base de brome) peuvent également avoir des incidences négatives sur l'environnement³³. C'est pourquoi généralement les industriels cherchent non seulement à utiliser moins de paraffines chlorées à chaîne courte mais essaient dans la mesure du possible d'utiliser des produits de substitution non halogénés.

Des substituts à base de soufre semblent plus toxiques que les paraffines chlorées à chaîne courte. Un remplacement par des produits à base de phosphore peut diminuer ou au contraire accroître les risques en fonction du milieu aquatique de rejet.³⁴

1.4 DOCUMENTATION DES ASPECTS ECONOMIQUES

En ce qui concerne l'industrie du métal, les coûts de substitution des paraffines chlorées à chaîne courte ne semblent pas trop importants. Ils ont de toutes façons déjà été engagés dans la mesure où cette application devrait avoir disparu en France dès 2004. Les fabricants de lubrifiants pour l'usinage du métal semblent déjà pour la plupart avoir remplacé les paraffines chlorées par d'autres substances, chlorées ou non.

Nous n'avons pas trouvé de données quantitatives sur les coûts d'une éventuelle substitution des paraffines chlorées à chaîne courte dans l'industrie des peintures ou dans celle du caoutchouc. En tant que plastifiants il est possible qu'il faille les remplacer par des substituts plus coûteux. La proportion de chloroalcanes dans la composition totale des produits étant assez faible, l'impact sur le prix de revient total des produits ne devrait pas être très important (quelques pourcents ?). En tant que retardateurs de flamme, leur substitution pose surtout des problèmes de sécurité, plus que de coût. Les producteurs de caoutchouc insistent sur la difficulté, voire l'impossibilité, de respecter certaines normes de sécurité s'il fallait ne plus utiliser de paraffines chlorées à chaîne courte et n'évoquent pas tellement les coûts proprement dits d'une telle substitution.

³¹ OSPAR. 2000. Draft OSPAR Background Document on Medium- and Long-Chained Chlorinated Paraffins. Document n° PRAM 00/3/15-E, présenté par l'Allemagne à la réunion de l'OSPAR des 10-14 avril 2000 à Calais ; cité dans : Lettington, N. et al. 2001. Consultation paper - Proposed EC directive on the use of short chain chlorinated paraffins (SCCPs) in metal working and leather finishing. Department of the Environment, Transport and the Regions.

³² Lettington, N. et al. 2001. Consultation paper - Proposed EC directive on the use of short chain chlorinated paraffins (SCCPs) in metal working and leather finishing. Department of the Environment, Transport and the Regions.

³³ Ainsi certains retardateurs de flammes bromés comme le pentabromodiphényléther (PBDE) ou l'octabromodiphényléther sont également des substances dangereuses prioritaires. Ce ne sont donc pas des substituts pertinents. Le pentabromodiphényléther est également étudié dans ce rapport.

³⁴ Lettington, N. et al. 2001. Consultation paper - Proposed EC directive on the use of short chain chlorinated paraffins (SCCPs) in metal working and leather finishing. Department of the Environment, Transport and the Regions.

1.5 REFERENCES

1.5.1 Experts et industriels interrogés

Caffaro.

Euro Chlor / European Chlorinated Solvent Association (ECSA).

Syndicat des producteurs de matières plastiques (SPMP).

PSA.

Syndicat national du caoutchouc et des polymères (SNCP).

Centre de recherche et d'études sur les procédés d'ignifugation des matériaux (CREPIM).

1.5.2 Bibliographie

Environment Agency, Health & Safety Executive. 1999. European Union Risk Assessment Report - alkanes, C 10-13, chloro. European Chemicals Bureau, Institute for Health and Consumer Protection.

Filyk, G, Lander, L, Eggleton, M, Muir, D, Puckett, K. 2003. Short Chain Chlorinated Paraffins (SCCP) Substance Dossier - Final draft II. Environment Canada, Prepared for UNECE ad hoc Expert Group on POPs.

Lettington, N. et al. 2001. Consultation paper - Proposed EC directive on the use of short chain chlorinated paraffins (SCCPs) in metal working and leather finishing. Department of the Environment, Transport and the Regions.

OSPAR. 2000 Draft OSPAR Background Document on Medium- and Long-Chained Chlorinated Paraffins. Document n°. PRAM 00/3/15-E, présenté par l'Allemagne à la réunion de l'OSPAR des 10-14 avril 2000 à Calais.

HELCOM. 2002. Implementing the HELCOM Objective with regard to Hazardous Substances - Guidance Document on Short Chained Chlorinated Paraffins (SCCP). Helsinki Commission - Baltic Marine Environment Protection Commission.

Iino, F. 2003. Exposure information on Short-Chain Chlorinated Paraffins in Japan. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

INERIS. 2002. Cahier des charges technique des opérations de prélèvements et d'analyses des rejets de substances dangereuses dans l'eau.

Infochimie. 2002. Guide achats chimie, parachimie, pharmacie 2002.

Infochimie. 2002. Guide des fournisseurs, spécial usines chimiques. N° 440, juillet-août 2002.

Moore, L. 1997. Risk-benefit analysis on the use of short-chain length chlorinated paraffins in cutting fluids in the metalworking industry. Risk & Policy Analysts Limited, Prepared for the Department of the Environment.

Royal Haskoning. 2003. Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD, Chloroalkanes C10-C13, final version.

Troitzsch, J. 2002. Flame Retardants - Trends and Innovation. *Kunststoffe Plast Europe*, Vol. 92, n° 9, pp. 41-44.

2. DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE, DEHP

2.1 RESUME

Le di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP), encore appelé dioctylphtalate (DOP), est utilisé majoritairement comme plastifiant du polychlorure de vinyle (PVC). Il est produit en France par la société Atofina sur son site de Chauny (Aisne). Cette substance, qui est classée en catégorie 2 pour la reproduction et le développement, a fait l'objet d'une évaluation des risques dans l'Union européenne³⁵. Son usage dans certains jouets et articles de puériculture est actuellement interdit en Europe (décision 2003/819/CE). Aisé à mettre en œuvre et d'un excellent rapport qualité/prix, le DEHP demeure le plastifiant de référence pour de multiples applications du PVC souple. Divers substituts se sont cependant développés mais beaucoup sont d'un emploi plus spécifique. Selon les propriétés qu'on exige du produit transformé, le surcoût d'une substitution du DEHP peut être plus ou moins faible pour les utilisateurs de cette substance.

2.2 SITUATION PRESENTE

2.2.1 Définition et caractéristiques principales

Le bis (2-éthylhexyl) phtalate – ou di(2-éthylhexyl) phtalate (DEHP) –, connu aussi sous le nom de dioctylphtalate (DOP), est un ester ramifié de la famille des phtalates. Il a pour formule chimique $C_{24}H_{38}O_4$ et pour numéro CAS 117-81-7. Sa formule développée est la suivante :

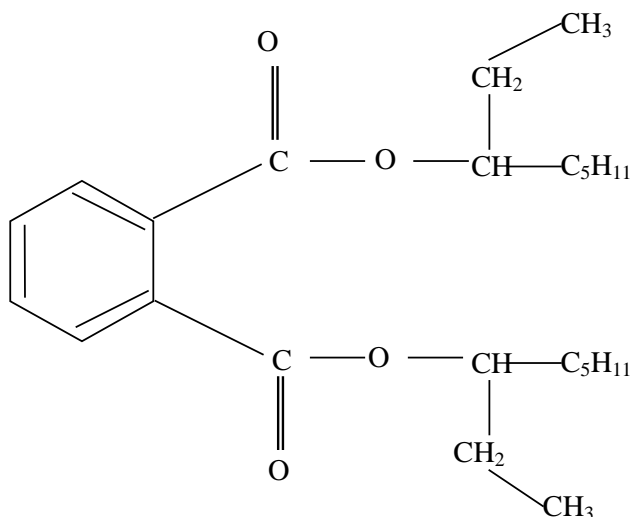


Figure 1. Formule du DEHP

³⁵ EU DEHP risk assessment, septembre 2001.

Il est obtenu par estérification de l'anhydride phtalique sur un excès d'alcool (2 éthyl hexanol). Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux transparent légèrement odorant. Il se caractérise par une solubilité très faible et par une volatilité peu élevée (migration lente du produit hors des produits qui le contiennent). Sa pression de vapeur croît toutefois avec la température, accélérant sa migration.

Remarque : la classe des phtalates ramifiés à plus de huit atomes de carbones comprend également le di(isooctyl)phtalate (DIOP), de même formule chimique que le DEHP mais de formule développée différente, le di(isononyl)phtalate (DINP) et le di(isodécyl)phtalate (DIDP).

2.2.2 Réglementation

2.2.2.1 Classification

Depuis 2001, le DEHP est classé en catégorie 2 pour la reproduction et le développement dans l'annexe I de la directive 1967/548/CEE³⁶.

Le DEHP figure aussi dans la liste des substances recensées pour une action prioritaire, dans l'annexe 2 de la stratégie de l'OSPAR^{37, 38}.

2.2.2.2 Restrictions d'usage

Le DEHP fait l'objet :

- d'une interdiction temporaire d'emploi et de mise sur le marché dans l'industrie du jouet :
 - réglementation européenne, décision 2003/819/CE sur la mise sur le marché de certains jouets et articles de puériculture³⁹ ;
 - réglementation française, arrêté du 21 juillet 2000 ordonnant le retrait de certains jouets et articles de puériculture⁴⁰ ;
- d'une interdiction d'emploi et de mise sur le marché dans l'industrie des cosmétiques :
 - directive 2003/15/CE⁴¹ relative aux produits cosmétiques.

Le DEHP a été récemment inclus dans l'annexe 1 de la directive 2003/36/CE⁴² (substances

³⁶ Directive 1967/548/CEE du Conseil, du 27 juin 1967, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.

³⁷ Convention pour la protection de l'environnement marin dans le Nord-Est atlantique.

³⁸ OSPAR Strategy with regard to Hazardous Substances, Annex 2 : List of Chemicals for Priority Action. Ref 1998-16.

³⁹ Décision 2003/819/CE de la Commission, du 19 novembre 2003, modifiant la décision 199/815/CE concernant des mesures qui interdisent la mise sur le marché de jouets et articles de puériculture destinés à être mis en bouche par des enfants de moins de trois ans, fabriqués en PVC souple contenant certains phtalates.

⁴⁰ Arrêté du 21 juillet 2000 portant suspension de la mise sur le marché et ordonnant le retrait de certains jouets et articles de puériculture destinés à être mis en bouche par les enfants de moins de trois ans.

⁴¹ Directive 2003/15/CE du Parlement européen et du Conseil du 27 février 2003 modifiant la directive 76/768/CEE du Conseil concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux produits cosmétiques.

⁴² Directive 2003/36/CE du Parlement européen et du Conseil du 26 mai 2003 portant vingt-cinquième

classées cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction - CMR).

2.2.3 Production et vente

2.2.3.1 Production en France

La France compte un seul producteur de DEHP, Atofina, et un seul site de production, celui d'Atofina à Chauny (Aisne), qui fabrique également l'anhydride phtalique nécessaire à la production de ce phtalate.

La production française annuelle de DEHP est voisine de 60 000 tonnes/an (10 % de la production européenne). Elle représente un chiffre d'affaires d'environ 40 M€ (chiffre d'affaires total du site d'Atofina Chauny : 100 M€) et emploie 100 personnes. En intégrant l'ensemble des produits amont (anhydride phtalique, 2 éthyl hexanol, orthoxylène et propylène), le nombre total de personnes impliquées dans la production de DEHP avoisine 330.

En Europe, la production de DEHP était de 595 000 tonnes en 1997 (Risk assessment report, 2001).

2.2.3.2 Importations, exportations et distribution en France

Le marché français de DEHP est d'environ 35 000 tonnes dont quelques 15 000 tonnes sont importées, principalement d'Allemagne et d'Italie. Les exportations représentent près de 25 000 tonnes dont moins de 10 000 tonnes sont exportées hors d'Europe.

En Europe, le marché du DEHP était de 459 000 tonnes en moyenne entre 1990 et 1995 (INRS, 2001), de 476 000 tonnes en 1997 (Royal Haskoning, 2002) et de 480 000 tonnes en 1999 (National Chemical Inspectorate, 2003). Entre 1990 et 1995 la consommation totale de plastifiants en Europe de l'Ouest était d'environ 970 000 tonnes dont 894 000 tonnes de phtalates.

2.2.3.3 Évolution du marché

Le marché du DEHP présente une tendance à la baisse dans certains domaines d'emploi (câblerie, films, peintures, caoutchouc). Cette tendance est due aux attaques dont le DEHP fait l'objet ainsi qu'à sa classification comme substance de catégorie 2 pour la reproduction et le développement. Elle s'explique également par des intérêts économiques sur le marché international des plastifiants et par les pressions exercées par de grandes entreprises pour imposer d'autres produits.

Le prix moyen du DEHP est compris entre 800 et 850 euros/tonne (National Chemical Inspectorate, 2000, BASF, 2000).

2.2.4 Utilisations

Plus de 95 % du DEHP consommé est employé comme plastifiant dans l'industrie des polymères, et plus particulièrement dans la production de produits intermédiaires ou finis en PVC souple. Très apprécié pour les propriétés mécaniques qu'il confère au PVC et pour la facilité de sa mise en oeuvre, il présente un très bon rapport qualité prix. Il est considéré

modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses.

depuis plus d'une trentaine d'années comme le produit standard du marché des plastifiants (European Council for Plasticisers and Intermediates). La part qu'il occupe sur ce marché est cependant en décroissance.

Tableau 4. Part occupée par le DEHP sur le marché des plastifiants

| Année | Part occupée par le DEHP sur le marché des plastifiants | Source |
|-----------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Années 60 | 80 % | Verrier, 1992 |
| Années 90 | 42 %-51 % | ECPI National Chemical Inspectorate, 2003 |
| 2002 | 30 % | ECPI (Plasticisers 2003) |

Cette évolution pourrait néanmoins s'atténuer à la suite des récentes clarifications sur les risques pour la santé liés à cette substance^{43, 44}.

Le DEHP sert également de plastifiant dans d'autres types de polymères (résines vinyliques, esters cellulosiques, caoutchoucs) mais cet usage est plus marginal (2 à 3 %).

La part restante du DEHP consommé (< 5 %) trouve des applications diverses liées aux matériaux non polymères : peintures, encres, laques, vernis, colles, adhésifs, céramiques à application électrique, fluides diélectriques, papier.

2.2.4.1 PVC souple

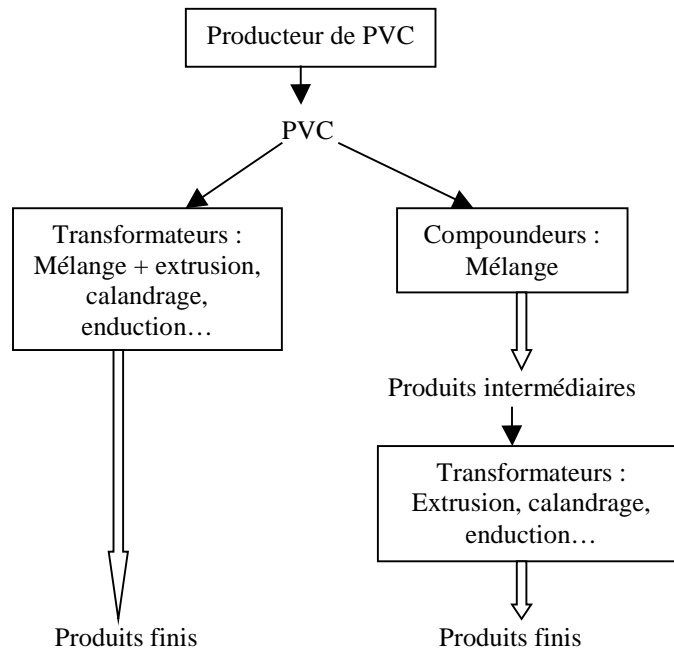
L'introduction de phtalates, et notamment de DEHP, dans le PVC apporte à ce dernier la flexibilité voulue et facilite sa mise en forme. Le DEHP est reconnu parmi les phtalates pour son action plastifiante efficace et pour ses propriétés de viscosité qui le rendent adapté à de nombreux usages.

Les utilisateurs de DEHP sont multiples. On distingue deux chaînes de fabrication :

- 1^{er} cas :
Les transformateurs s'approvisionnent en PVC et en additifs. Ils en réalisent eux-mêmes le mélange puis transforment le PVC souple qui a été obtenu (calandrage, extrusion, etc.). La préparation et la transformation des plastisols sont également assurées par cette catégorie d'entreprises. On désigne par plastisol une dispersion de solides (PVC et charges) dans un liquide (plastifiant). Ces pâtes contiennent donc un taux élevé de plastifiant.
- 2^e cas :
 - Les compoundeurs, qui sont soit des entreprises indépendantes, soit des filiales de producteurs de PVC, s'approvisionnent en PVC et en additifs et se limitent à la phase de mélange pour produire des compounds plastifiés.
 - Des transformateurs effectuent en aval la transformation de ces compounds, par extrusion, enduction ou calandrage.

⁴³ EU Technical meeting III, 2003. Experts confirm no general risk to human health from the plasticizer DEHP.

⁴⁴ Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment. 2004. Opinion on the results of a second risk assessment on Bis (2 ethylhexyl) phtalate. Human health part.



Les informations recueillies n'ont pas permis de quantifier précisément le nombre d'acteurs de ce secteur. Il y aurait trois à quatre grands compoundeurs en France et une centaine de transformateurs. L'activité de compoundage d'Atofina emploie 170 personnes réparties sur deux sites, pour une production totale de près de 40 000 tonnes et un chiffre d'affaires proche de 40 M€

Les applications du PVC souple sont nombreuses et diverses : santé (poches de sang, équipements de dialyse...), agroalimentaire (films alimentaires), construction (câbles, revêtements pour toiture...), aménagement intérieur (revêtements de sol et de mur, câbles, rideaux de douche, tissus enduits...), automobile (protection pour carrosserie), bâches, tuyaux d'arrosage, zodiaques, textiles (toiles imperméables, cuir synthétique), chaussures (semelles), etc.

2.2.4.2 Caoutchouc

Le DEHP constitue un additif pour caoutchouc. Néanmoins, les quantités mises en jeu sont en décroissance et les applications restent ponctuelles (syndicat national du caoutchouc et des polymères).

2.2.4.3 Peintures, laques, encres, colles et adhésifs

Le DEHP peut être employé comme plastifiant dans les peintures, laques, encres, colles et adhésifs mais cet usage est en déclin. Le DEHP n'est plus utilisé que par 5 % de la profession (fédération des industries de peintures, encres et colles).

2.2.4.4 Papier

Le DEHP est cité comme agent antimoussant dans l'industrie papetière (agence de l'eau Rhin-Meuse).

2.2.4.5 Récapitulatif des principaux usages du DEHP

Tableau 5. Récapitulatif des principaux usages du DEHP

| Domaines d'emploi | Part de DEHP consommé par ce secteur par rapport à consommation totale ⁴⁵ de DEHP ⁴⁶ | Part occupée par le DEHP sur le marché des phtalates pour cet usage (estimation années 80) | Domaines où une diminution de l'usage de DEHP a été identifiée |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Polymères | | | |
| Câblerie | 17 % | 20 % | X |
| Films, feuilles calandrées | 15 % | 60 % | X |
| Tissus ou papiers enduits | 4,4 % | 70 % | |
| Profilés, produits extrudés, tuyaux | 13 % | 60 % | |
| Revêtements de sol enduits et calandrés | 15 % | 50 à 60 % | |
| Protections murales | 21 % | | |
| Matériaux et revêtements pour toiture | 1,3 % | mq | |
| Automobile | 1,5 % | mq | Usage DEHP supprimé depuis 2003 (anticipation réglementation) |
| Semelles de chaussures | 8,4 % | 60 % | X |
| Autres polymères (dont caoutchouc) | mq (faible) | mq (faible) | X |
| Non polymères | | | |
| Joints, adhésifs | 2,3 % | | X |
| Laques et peintures | 0,3 % | | X |
| Encres | 0,3 % | | X |
| Céramiques | 0,006 % | | ? |
| Papier | mq | | ? |

mq : absence de donnée

Les applications du PVC souple incluent l'emploi de plastisols. La majorité des plastisols (~60 %) seraient réalisés avec du DEHP. Ils servent principalement à la fabrication de revêtements de sol ou encore de cuir synthétique.

2.2.5 Rejets et présence dans l'environnement

Les émissions totales de DEHP dans l'environnement proviennent de quatre types de sources, de nature ponctuelle ou diffuse (Risk assessment report, 2001) :

- production de DEHP (sources ponctuelles) : 2,5 % ;
- usages industriels (sources ponctuelles): 2,5 % ;
- utilisation de produits finis (sources diffuses): 32 % ;

⁴⁵ Pour polymères + non polymères.

⁴⁶ Données 1997, National Chemical Inspectorates.

- déchets contenant du DEHP (incinération, décharges, déchetage de voitures, déchets restant dans l'environnement) : 63 %.

Les parts attribuables aux deux dernières catégories sont toutefois incertaines, aussi bien pour les rejets atmosphériques que pour les rejets dans les eaux. Dans le compartiment aquatique, les principaux responsables des rejets de DEHP seraient (Risk assessment report, 2001) :

- pour les eaux usées, le nettoyage et l'abrasion de sols en polymères ;
- pour les eaux de surface, par voie diffuse, la présence résiduelle de déchets dans l'environnement ;
- pour les rivières, les usines de traitement des eaux usées.

Se rapportant aux quantités totales de DEHP rejetées dans les eaux, la fiche « Source screening (...) for DEHP » (Royal Haskoning, 2003) identifie en revanche :

- comme sources majeures :
 - la production/formulation de DEHP et de compounds PVC souples (avec ou non traitement des effluents) ;
 - la consommation par les ménages de produits PVC contenant du DEHP ;
 - les écoulements/fuites à partir de matériaux, constructions ou toitures équipés de PVC plastifié ;
- et comme sources mineures :
 - l'usage par les PME de PVC souple (avec ou non traitement des effluents) ;
 - le traitement de déchets solides.

Malgré les incertitudes sur la contribution effective de chaque source d'émission, les usages industriels ou domestiques de PVC flexible et la présence de PVC plastifié dans l'environnement extérieur semblent expliquer une part significative des concentrations de DEHP dans les eaux.

2.2.5.1 Rejets lors de phases de production

2.2.5.1.1 Rejets dans l'air

La quantité de DEHP rejeté dans l'air est estimée à 0,001 % de la production (Royal Haskoning factsheet), ce qui, pour une production de 60 000 tonnes, représente une valeur de 600 kg/an.

Les teneurs de DEHP mesurées dans les rejets atmosphériques sur le site de Chauny varient entre 4 µg/m³ et 533 µg/m³.

2.2.5.1.2 Rejets dans les eaux

Aucune donnée de mesure pour la France n'a pu être obtenue. La masse de DEHP rejeté dans l'eau est estimée comme précédemment à 0,001 % de la production totale (Royal Haskoning factsheet), ce qui correspond à un flux moyen pour la France de 600 kg/an (164 g/j). En Europe, le tonnage annuel de DEHP rejeté dans les effluents avant traitement en station est évalué à 682 tonnes sur l'ensemble des sites de production – soit 26 % des rejets totaux de DEHP dans les eaux usées – (Risk assessment report, 2001). Ces rejets proviennent pour l'essentiel de l'eau de lavage, utilisée en fin de production (CRITT).

2.2.5.2 Rejets lors de l'utilisation industrielle de DEHP et de produits en PVC souple

On distingue :

- les rejets liés à l'usage du DEHP pour la production de compounds, pour la transformation du PVC ou comme additif dans certaines applications ;
- les rejets liés à l'usage de produits finis en PVC souple dans les procédés industriels mis en œuvre ;
- les rejets liés à la présence de produits en PVC souple sur le site.

2.2.5.2.1 Rejets dans l'air

Pour la première catégorie, les rejets sont estimés à un peu plus de 0,8 % de la production (Royal Haskoning, 2002).

Toutefois, selon un spécialiste du domaine, les possibilités de rejet sont :

- nulles pour la fabrication de compounds ;
- nulles ou très faibles pour la transformation par extrusion ou enduction (des systèmes de captage de composés volatils sont présents chez la majorité de ces transformeurs) ;
- non nulles pour la transformation par calandrage (système ouvert).

2.2.5.2.2 Rejets dans les eaux

Pour la première catégorie, les rejets sont estimés à 0,08 % de la production (Royal Haskoning, 2002) mais de la même manière, seule la transformation par calandrage avec utilisation de plastisol est susceptible d'entraîner des rejets selon un spécialiste. Ceux-ci pourraient être dus à l'éventuel abattage des fumées.

Pour les autres catégories, aucune donnée précise n'a pu être recueillie. Il ressort cependant du tableau ci-après que le DEHP peut être émis en quantité non négligeable par de nombreuses activités industrielles. Anticipant la circulaire ministérielle de 2002, qui relance les actions nationales de « recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées », la DRIRE Champagne-Ardenne a initié en 2001 un inventaire des substances polluantes dans les rejets des établissements de la région Champagne-Ardenne. Concernant le DEHP, les résultats obtenus entre 2001 et 2003 pour 115 établissements sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 6. Rejets industriels de DEHP en Champagne-Ardenne

| | Flux total (g/j) | % par rapport au flux total de la région | Nombre d'établissements testés | Nombre d'établissements avec flux>0 | Flux moyen / établissement émetteur |
|------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Chimie/Parachimie | 13,35 | 5,2 | 5 | 3 | 4,45 |
| Agroalimentaire | 33,76 | 13,1 | 34 | 11 | 3,07 |
| Papier | 0,88 | 0,3 | 5 | 3 | 0,29 |
| Métallurgie | 99,84 | 38,7 | 29 | 14 | 7,13 |
| Traitement des surfaces | 96,13 | 37,3 | 17 | 6 | 16,02 |
| Traitement des textiles | 13,75 | 5,3 | 13 | 7 | 1,96 |
| Verrerie/cristallerie | 0,06 | 0,02 | 4 | 1 | 0,06 |
| Traitement et stockage des déchets | 0 | | | | |
| Autres | 0,08 | 0,03 | 3 | 1 | 0,08 |

Des rejets non nuls de DEHP ont été mesurés pour l'ensemble des secteurs industriels considérés dans cette étude, à l'exception de l'activité de traitement et stockage des déchets. Les domaines du traitement de surface et de la métallurgie sont les plus gros émetteurs, suivis de la chimie et de l'agroalimentaire. Les rejets des industries papetières ou des établissements traitant les textiles sont en revanche très faibles.

2.2.5.3 Rejets durant la période de service de produits en PVC

Ces rejets, difficilement quantifiables, s'étalent sur toute la durée de vie des produits. Ils sont dus à l'effet des intempéries sur les produits de PVC souple (revêtements, tuyaux, câbles, chaussures, etc.). Compte tenu de la faible solubilité du DEHP, le syndicat des producteurs de matières plastiques (SPMP) considère comme nulle la perte de cette substance par lixiviation à partir du PVC souple, que ce soit au cours de l'utilisation ou de l'élimination des produits en PVC. Selon d'autres sources, la part de phtalates perdus lors du nettoyage de sols vinyliques serait de 0,015 % (RH factsheet). De façon générale, environ 1 % du DEHP contenu dans le PVC serait émis par lessivage dans les eaux et l'atmosphère.

Remarques :

- Les équipements d'adduction d'eau et d'évacuation sont en PVC rigide et ne contiennent donc pas de DEHP.
- La perte de DEHP par lixiviation est rapide en début de vie du produit puis elle ralentit : le départ du DEHP laisse en effet une couche de PVC rigide à la surface, qui fait alors écran à la migration du phtalate.

2.2.5.4 Apports indirects

Les dépôts de DEHP à partir de l'atmosphère constituent une voie d'apport de cette substance dans les eaux de surface, qui est jugée mineure mais non négligeable (Royal Haskoning, 2003). Une étude expérimentale sur le transfert des phtalates en milieu urbain fournit pour Paris les données de dépôt suivantes (Blanchard et al., 2003) :

*Tableau 7. Transfert des phtalates en milieu urbain
(Source : Blanchard et al., 2003)*

| Substance | Pluies ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) <i>expérimental</i> | Retombées totales ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) <i>expérimental</i> | Dépôt sec ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) <i>calculé</i> |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| DEHP | 274 | 870 | 596 |
| Total phtalates | 778 | 1 481 | 703 |

2.2.5.5 Présence dans l'environnement

2.2.5.5.1 Eaux de surface

Les concentrations en phtalates dans les eaux de rivière sont en général très basses : de non détectables à 3 mg/l (limite de solubilité). Cependant, à cause de sa faible solubilité, le DEHP peut se lier à la matière en suspension, augmentant de ce fait sa concentration dans la colonne d'eau (SPMP). Pour cette même raison, il a tendance à s'adsorber sur la matière organique et à s'accumuler dans les sédiments qui peuvent présenter des concentrations plus élevées (1,8 à 18,3 mg/kg dans les sédiments du Rhin). Dans le fleuve Saint-Laurent (Canada), la part de DEHP adsorbé était ainsi estimée à 53 % (in Blanchard et al., 2002).

Des campagnes de mesure de phtalates effectuées dans le bassin de Seine-Normandie fournissent des teneurs en DEHP dans quelques eaux de surface. Ces valeurs concordent avec les concentrations de DEHP mesurées dans d'autres rivières européennes (Blanchard et al., 2003) comme le montre le tableau suivant.

Tableau 8. Mesure de phtalates effectuées dans le bassin de Seine-Normandie

| Zone géographique | Teneur (µg/l) | Débit estimé (kg/jour) | Commentaire | Référence |
|----------------------------------------------------|---------------|------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------|
| Bièvre, Lac de Créteil, Mauldre, Yvette, Montcient | <LD → 0,17 | | DEP ⁴⁷ prépondérant, DEHP minoritaire | Levi et Huteau, 2000 |
| Seine (amont et aval de Paris) | 0,03→0,25 | | DEP prépondérant, DEHP minoritaire | Levi et Huteau, 2000 |
| Seine (amont et aval de Paris) | 0,33→1,34 | 18-75 | DEHP prépondérant, DPP ⁴⁸ minoritaire | Blanchard et al., 2003, 2004 |
| Oise (Conflans) | 0,13 | | DEP prépondérant, DEHP minoritaire | Levi et Huteau, 2000 |
| Oise (Conflans) | 0,29→0,44 | 7,3 | DEHP prépondérant | Blanchard et al., 2003, 2004 |
| Marne (Nogent) | <LD | | DEP prépondérant, DEHP minoritaire | Levi et Huteau, 2000 |
| Marne (Maisons Alfort) | 0,119→0,57 | 6,3 | DBP prépondérant | Blanchard et al., 2003, 2004 |

DEHP :

- Valeur guide de l'organisation mondiale de la santé pour la qualité de l'eau potable : 8 µg/l.
- Norme de l'USEPA et AWWA (American Water Works Association) pour la qualité de l'eau potable : 6 µg/l.
- Commission internationale pour la protection du Rhin, objectif de référence pour le DEHP : 0,1 µg/l.

Le débit massique journalier de DEHP dans l'Oise, sur le bassin versant de laquelle est implanté le site de Chauny, n'est pas significativement supérieur à celui de la Marne ou de la Seine. Comparée aux autres sources de rejets, la production de DEHP n'a donc pas d'effet notable sur les concentrations de DEHP dans la rivière.

2.2.5.5.2 Eaux souterraines

Quoique les phtalates soient rarement présents dans les eaux souterraines, des concentrations de ces substances sont parfois détectées dans les nappes libres ou captives (Université de Picardie).

⁴⁷ DEP = diethylphtalate

⁴⁸ DPP = dipropylphtalate

2.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

2.3.1 Réduction des rejets de DEHP

2.3.1.1 Production

La suppression des effluents est illusoire puisque l'opération de lavage en fin de réaction induit nécessairement des rejets aqueux. Selon les informations communiquées par un professionnel du domaine, une solution envisageable est une amélioration de la qualité des eaux en sortie d'atelier qui permettrait de récupérer un maximum de matière noble et de recycler l'eau. Elle pourrait se faire par une seconde décantation après lavage : ce procédé fut mis en œuvre sur un site de production de phtalates sans coûts additionnels (les installations requises étaient déjà présentes). La qualité de l'eau se révéla meilleure qu'à l'issue d'une seule décantation. Dans l'optique d'une élimination totale du phtalate, cette opération ne suffirait cependant pas et il conviendrait d'en accroître l'efficacité, soit en filtrant avant la seconde décantation, soit en appliquant d'autres techniques. Il ne s'agit pas là d'une solution opérationnelle. D'un point de vue économique, elle n'est donc pas neutre puisqu'elle induirait :

- des coûts de recherche et d'investissement ;
- des coûts liés à l'incinération de la matière résiduelle (non récupérable).

L'industriel pourrait toutefois y trouver son profit puisque le phtalate et l'eau seraient en partie récupérés.

Remarque : Ces informations générales ne sont pas propres au site français actuel de production de DEHP, pour lequel des données sur les effluents n'ont pu être obtenues.

2.3.1.2 Utilisation

Comme il a été mentionné, les possibilités de rejet lors de la fabrication de compounds plastifiés ou de la transformation du PVC souple sont nulles ou très faibles. Les informations recueillies n'ont pas permis de dresser un état des lieux des mesures adoptées. Si ce n'est déjà fait, des modalités d'usage, tels des bacs de rétention servant à prévenir les fuites éventuelles d'eaux contaminées par la substance (par exemple lors du nettoyage des machines ou des ateliers), pourraient être mises en place. Un traitement des effluents sur site serait disproportionné par rapport aux quantités de DEHP émises. En revanche, comme l'a suggéré un spécialiste des phtalates, l'instauration d'un système régional de collecte et de centralisation des effluents avec traitement dans une unique station est une solution possible dont la faisabilité dépend de l'implantation géographique des sites industriels concernés.

2.3.2 Techniques de traitement des effluents industriels et des eaux usées

Le DEHP est rapidement détruit en conditions aérobie : son taux de dégradation dans les eaux varie entre 40 et 95 % en 10-35 jours (Royal Haskoning, 2002). En anaérobie, sa dégradation est plus lente. Le tableau ci-après rassemble quelques éléments sur l'efficacité des techniques de traitement des effluents industriels et des eaux usées.

Tableau 9. Efficacité de techniques de traitement

| Type de station | Efficacité | Concentration dans les eaux avant traitement | Concentration dans les eaux après traitement |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Station de traitement des effluents industriels | 93,2 % (Risk assessment report, 2001), dont 78 % adsorbés sur les boues et 15 % dégradés | 4,4 µg/l (Allemagne, 2000, in Royal Haskoning factsheet) | 0,3 µg/l (Allemagne, 2000, in Royal Haskoning factsheet) |
| Station d'épuration des eaux usées domestiques | Dégradation quasi-totale (SPMP) > 90 % en aérobie (in RH factsheet) | | < 1-28 µg/l pour plusieurs stations de Suède, Norvège, Danemark et Allemagne (Royal Haskoning factsheet) |

L'évaluation des risques réalisée dans le cadre européen (Risk assessment report, 2001) indique que la biodégradation du DEHP provoque la formation du monoester MEHP dont on ignore l'importance dans l'environnement. Le MEHP a révélé des effets reprotoxiques dans des études conduites sur les mammifères. Ses autres propriétés écotoxicologiques sont inconnues. Les données actuellement disponibles ne permettent pas d'évaluer les risques pour l'homme et l'environnement liés au MEHP qui se forme dans l'environnement.

2.3.3 Produits de substitution

2.3.3.1 Présentation des produits

Il existe de nombreuses familles de plastifiants :

- les phtalates,
- les adipates,
- les trimellitates,
- les sébacates,
- les benzoates,
- les citrates,
- les phosphates,
- les époxydes,
- les polyesters,
- les esters alkyl-sulphonates,
- les DINCH.

À ce jour, la substitution du DEHP s'effectue majoritairement en faveur de certains phtalates (notamment le di(isononyl)phtalate, ou DINP, et le di(isodécyl)phtalate, ou DIDP), comme en témoigne le tableau comparatif suivant (ECPI, 2003).

Tableau 10. Parts de marché de différents plastifiants

| Plastifiant | Part sur le marché des plastifiants (%) | |
|---------------------|-----------------------------------------|------------|
| | Année 1999 | Année 2002 |
| DEHP | 42 | 30 |
| DINP/DIDP | 35 | 49 |
| Autres phtalates | 15 | 14 |
| Autres plastifiants | 8 | 7 |

L'expérience montre qu'il est possible, à des coûts plus ou moins élevés, de remplacer le DEHP par d'autres composés.

D'un point de vue purement technique, une telle substitution est cependant délicate, dans la mesure où le DEHP couvre un grand nombre d'usages et où il s'agit de rechercher des substances :

- compatibles avec le PVC ;
- qui présentent des propriétés plastifiantes et des caractéristiques mécaniques et thermiques satisfaisantes ;
- peu volatiles;
- non ou peu susceptibles d'être extraites par l'eau ou par tout autre liquide ou de migrer vers les produits avec lesquels le PVC souple est en contact.

Il est généralement reproché aux produits de substitution disponibles sur le marché :

- d'être trop chers ou de devoir être introduits en plus grandes quantités pour obtenir une flexibilité donnée ;
- d'être moins généralistes que le DEHP et de correspondre à des usages plus spécialisés ;
- d'avoir une influence néfaste sur la stabilité du PVC ;
- d'être pour certains d'entre eux d'une toxicité non évaluée.

D'autre part, dans les familles de plastifiants autres que les phtalates, le nombre de produits dérivés est souvent limité (alors qu'il existe une quinzaine de phtalates).

Quelques-uns de ces inconvénients tendent à s'estomper. En particulier, le prix de certains plastifiants décroît du fait que leur marché est en expansion.

Le tableau ci-après ne prétend pas à l'exhaustivité mais fournit quelques caractéristiques des diverses classes de plastifiants.

Tableau 11. Quelques caractéristiques des diverses classes de plastifiants

| Plastifiant | Avantages | Inconvénients | Prix de la substance |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Autres phtalates : | | | |
| ● DINP ⁴⁹ | Meilleure résistance à la migration (plus la chaîne carbonée est longue, plus faible est la volatilité) | Efficacité moindre dans les applications très souples | Quasi identique à celui du DEHP |
| ● DIDP ⁵⁰ | | | |
| ● DBP ⁵¹ | Bonne compatibilité avec le PVC | | ? |
| ● BBP ⁵² | | | |
| ● Phtalates linéaires | Très bonnes performances aux températures élevées | Flexibilité à froid limitée | |
| Adipates Ex. : DEHA ⁵³ | Bonne flexibilité à froid Faible viscosité | Compatibilité limitée avec le PVC Volatilité relativement élevée Migration rapide Moindre résistance à la lixiviation | Les prix ont baissé depuis déjà quelques années |
| Benzoate | Faible viscosité, travail du produit aisé | Mauvaise flexibilité à froid Volatilité relativement élevée | ? |
| Citrates | Action plastifiante satisfaisante | Volatilité élevée Stabilité réduite | ? |
| Époxydes | Excellente action plastifiante | | Prix très élevé |
| Phosphates | Bonne compatibilité avec le PVC Bonne propriété anti-feu Bon équilibre des propriétés | Mauvaise flexibilité à froid Stabilité réduite | ? |
| Phényl alkyl phosphates | | | Prix élevé |
| Polyesters (ex. : polyadipates de glycol) | Grande résistance à la migration | Action plastifiante moyenne Mauvaise flexibilité à froid Aspect visuel différent Viscosité élevée → travail du produit plus difficile Moindre résistance à la lixiviation | ? |
| Sébacates | Performances similaires à celles des adipates Volatilité plus limitée | ? | Ils sont issus de l'acide sébacique, lui-même issu de l'huile de castor dont la disponibilité et les prix fluctuent grandement |

⁴⁹ Diisononylphtalate.

⁵⁰ Diisodécylphtalate.

⁵¹ Dibutylphtalate.

⁵² Butylbenzylphtalate.

⁵³ 2 éthylhexyladipate, encore appelé dioctylphtalate (DOA).

Tableau 11. Quelques caractéristiques des diverses classes de plastifiants (suite)

| Plastifiant | Avantages | Inconvénients | Prix de la substance |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Alkyl sulphonates | Bonne compatibilité avec le PVC Stabilité chimique Travail du produit aisé Résistance à la lixiviation Efficacité générale satisfaisante | ? | ? |
| Trimellitates (esters d'anhydride trimellitiques) | Propriétés générales satisfaisantes Basse volatilité Bon comportement aux hautes températures | Instables sous l'action de la lumière, en conséquence, moins adaptés aux applications extérieures Travail du produit plus difficile | Le prix est en train de s'effondrer depuis l'ouverture de trois sites de production en Chine 2 €/kg (2002) → 1,70€/kg (2004) |
| DINCH Nouvelle classe de plastifiants | Basse volatilité Faiblement toxiques Bon équilibre des propriétés | Action plastifiante moins efficace | Prix élevé (~double de celui du DEHP) |

Si les produits de substitution sont moins généralistes que le DEHP, le DINP couvre cependant la majorité des applications de ce plastifiant. Son prix est identique à celui du DEHP mais il doit être dosé en quantité légèrement supérieure (+ 10 % environ). Il est moins approprié pour les usages suivantes :

- applications transparentes (5 % des applications du PVC souple) ;
- applications médicales (5 % des applications du PVC souple) : le DINP n'est pas un produit agréé ;
- applications très souples (≤ 5 % des applications du PVC souple) : le DINP est moins efficace.

2.3.3.2 Produits de substitution par domaines d'emploi

Parmi les classes de substances précédemment citées, plusieurs prennent une importance croissante pour des usages précis requérant certaines qualités.

2.3.3.2.1 PVC souple

Tableau 12. Produits de substitution dans les PVC souples

| Domaine d'emploi | Exemples de produits de substitution possibles | Commentaires |
|---------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Câblerie | DIDP/DINP, trimellitates pour les câbles haut de gamme | |
| Films alimentaires | Adipates (DOA), citrates, DINCH | |
| Revêtements de sols | Benzoates | |
| Résines | Trimellitates (TOTM) | |
| Santé | Citrates, trimellitates DINCH | Le PVC plastifié par du DEHP est l'unique matériau souple approuvé par la Pharmacopée européenne pour les équipements destinés à la transfusion de sang et de plasma |
| Automobile | Trimellitates, phtalates linéaires | |

2.3.3.2.2 Caoutchouc

Divers plastifiants peuvent être utilisés, notamment des huiles paraffiniques.

2.3.3.2.3 Peintures, laques, encres, colles et adhésifs

Des produits de substitution existent parmi les différentes familles de plastifiants (phtalates, polyesters, phosphates, sébacates, adipates, époxydes...). Ils sont aussi efficaces mais plus coûteux (FIPEC), ce qui a donc un impact sur le prix de revient.

2.3.4 Technologies de substitution

Le document Risk reduction strategy (draft of January 2003) identifie plusieurs technologies de substitution. Le recul manque pour fournir des éléments précis sur leur efficacité. Ces technologies ne sont pour certaines qu'au stade du développement et révèlent un certain nombre de limites.

Tableau 13. Technologies de substitution

| Technologie | Description/caractéristiques | Limites/inconvénients |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Grafting | Incorporation de sous-groupes dans la structure du polymère, lors de la production de ce dernier. → Création d'un copolymère flexible ne nécessitant pas d'ajout de plastifiant. | Cette technique n'est applicable que si le PVC est produit en grandes quantités. Autrement, les coûts sont excessifs. Moins de latitude dans l'usage du PVC : l'avantage d'une résine PVC standard à laquelle on peut mêler divers additifs disparaît. |
| Formulation de PVC mêlé à d'autres polymères (ex. : éthylvinylacétate, polyuréthane) | Des mélanges de PVC présentant différentes flexibilités peuvent être obtenus sans ajout de plastifiants. | Plusieurs difficultés surgissent, en particulier le mélange de différents polymères. |
| Utilisation de phtalates fixés au polymère | Le phtalate n'est plus employé en tant qu'additif susceptible de migrer. | (Des travaux de recherche sur les possibilités offertes par cette technique se mettent en place.) |
| Production de polymères se substituant au PVC+plastifiant (ex. : polyoléfine, polyuréthane, polyéthylène, caoutchouc...) | | Domaines d'application spécifiques |

2.4 DOCUMENTATION DES ASPECTS ECONOMIQUES

2.4.1 Coûts engendrés par une réduction des rejets de DEHP

Le tableau ci-après répertorie les coûts engendrés par une réduction ou une suppression progressive des rejets de DEHP dans les eaux, en fonction des moyens mis en œuvre.

Tableau 14. Coûts d'une diminution des rejets de DEHP dans les eaux

| Moyens mis en œuvre | Coûts |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Traitement des effluents industriels | <ul style="list-style-type: none"> ● R&D : si nécessité d'améliorer l'efficacité des techniques de traitement ; ● investissement : selon les équipements requis par les méthodes de traitement envisagées ; ● coûts organisationnels : si nécessité de mettre en place des systèmes de collecte des effluents. |
| Produits de substitution | <ul style="list-style-type: none"> ● Préjudices économiques et sociaux importants pour les producteurs de DEHP ; ● R&D : coûts modérés dans la mesure où de nombreux produits de substitution existent déjà, mais ceux-ci ne sont pas tous nécessairement bien caractérisés ou adaptés à l'ensemble des usages du DEHP ; ● coûts limités pour les utilisateurs de DEHP et pour les consommateurs de produits finis (le prix plus élevé des produits de substitution pouvant se répercuter partiellement sur celui des produits finis⁵⁴). |
| Technologies de substitution | <ul style="list-style-type: none"> ● Ces technologies sont encore en développement. Impact économique certain mais difficilement appréciable. |

Le traitement des effluents industriels n'est pas un moyen suffisant pour supprimer la totalité des rejets de DEHP puisque selon les estimations, le DEHP serait émis en grande partie dans l'environnement durant la période de service des produits en PVC souple. Les mesures de rejets effectuées en Champagne-Ardenne (paragraphe 2.2.5.2) ont montré que les émissions dans l'eau du DEHP sont dues à des activités industrielles plus nombreuses et variées que prévu. La réduction des rejets industriels de DEHP serait donc une entreprise plus délicate que ce à quoi l'on pouvait s'attendre et nécessiterait au préalable un recensement détaillé des entreprises émettrices de ce phtalate.

Les nombreuses critiques dont le DEHP fait l'objet depuis plusieurs années et sa récente classification en catégorie 2 pour la reproduction et le développement semblent avoir orienté les efforts vers l'usage de produits de substitution. Si les travaux de recherche se poursuivent au sein des grandes entreprises européennes (ex. : BASF, Lonza...in Plasticizers 2003), de multiples produits de substitution sont désormais disponibles sur le marché. Toutefois, la substitution du DEHP est loin d'être sans effet d'un point de vue économique :

- En France, la production de DEHP représente 40 M€ de chiffre d'affaires et emploie

⁵⁴ Cet impact est en réalité peu aisé à apprécier dans la mesure où le prix du PVC subit lui-même des fluctuations très importantes (de 40 à 50 %). Un même prix de produit fini à deux moments distincts peut ainsi correspondre à des situations contrastées, selon que le prix du PVC est en hausse ou en baisse. Les différences de prix entre plastifiants s'intègrent donc dans un jeu économique plus complexe dont les transformateurs s'efforcent généralement de tirer profit.

directement et indirectement plus de 300 personnes réparties sur trois sites (Aisne, Seine-Maritime, étang de Berre).

- S’agissant de l’usage du DEHP, l’impact économique d’une substitution de ce phtalate est principalement une question de prix et de dosage, selon un professionnel de la distribution. La plupart des produits de substitution sont plus chers parce qu’ils n’ont pas encore trouvé leur marché. Mais leur prix baissera si le marché se développe (la baisse du prix des trimellitates en est un exemple).

D’après un spécialiste des compounds, la substitution du DEHP pourrait se faire sans grands dommages économiques pour les utilisateurs. Il existe en effet des moyens de compenser le surcoût, comme l’ajout de charges minérales en plus grande quantité. Ces moyens ne sont pas adaptés si l’on exige du PVC souple une certaine qualité de transparence mais les applications transparentes ne concernent que 5 % des usages. Le surcoût d’une substitution est ainsi jugé faible.

Plusieurs industriels contactés mettent en garde contre une substitution trop hâtive du DEHP dans la mesure où les produits de substitution ne sont pas tous parfaitement caractérisés. Par suite, il convient d’anticiper les éventuelles conséquences d’une substitution (les produits de substitution sont-ils réellement adaptés ? Ne risquent-ils pas de faire l’objet de futures réglementations ?).

En outre certains plastifiants ne sont produits en Europe que par un petit nombre d’entreprises (une ou deux) qui pourraient, si une substitution était imposée en faveur de leurs produits, se retrouver en situation de monopole.

Des informations générales sur le secteur du PVC et de la transformation des matières plastiques sont fournies en complément.

2.4.2 Quelques données sur le secteur du PVC

2.4.2.1 PVC

Le PVC est présent dans les secteurs du bâtiment et des travaux publics, de l’emballage, de l’électricité/électronique, des loisirs et de l’ameublement, du transport, de la santé, de l’agroalimentaire, etc. Il représente 14 % des matériaux plastiques consommés en France.

La France compte trois grands producteurs de PVC qui totalisent une production de plus de 1 200 kt (SPMP et ECVM, 2002).

Tableau 15. Évolution de la production de PVC

| Année | 1980 | 1985 | 1990 | 1995 | 2000 |
|------------------------|------|------|------|-------|-------|
| Production de PVC (kt) | 725 | 820 | 1027 | 1 088 | 1 260 |

La consommation de PVC se répartit entre les domaines suivants :

- bâtiments et travaux publics : 67 % ;
- emballage : 10 % ;
- transport : 7 % ;
- fils et câbles électriques : 6 % ;
- loisirs, médical et divers : 10 %.

Les principales applications sont classées en rigides et en souples et sont récapitulées dans le tableau suivant.

Tableau 16. Principales applications du PVC (en tonnes)

| | 2000 | 2001 |
|--------------------------------------------------|----------------|----------------|
| Applications rigides | | |
| Consommation totale : | 459 000 | 463 000 |
| Applications souples | | |
| Consommation totale : | 292 000 | 282 000 |
| dont : | | |
| <i>Films et feuilles (calandrés et extrudés)</i> | <i>18,5 %</i> | <i>19 %</i> |
| <i>Câbles et fils électriques</i> | <i>21 %</i> | <i>21 %</i> |
| <i>Revêtements de sol (dont pâtes)</i> | <i>21 %</i> | <i>22 %</i> |
| <i>Tissus et papiers enduits (dont pâtes)</i> | <i>11 %</i> | <i>11 %</i> |
| <i>Profilés et tuyaux</i> | <i>11 %</i> | <i>8 %</i> |
| <i>Chaussures</i> | <i>3,5 %</i> | <i>3 %</i> |
| <i>Divers (dont pâtes)</i> | <i>14 %</i> | <i>16 %</i> |
| Total | 751 000 | 745 000 |

2.4.2.2 Transformation du PVC

Une centaine d'entreprises se partagent le marché de la transformation en France. La plupart réalisent à la fois le mélange de PVC et la mise en forme de celui-ci (extrusion, calandrage...).

2.5 REFERENCES

2.5.1 Bibliographie

Agence de l'eau Seine-Normandie. 1999. Les phtalates dans l'environnement aquatique : importance et impact sur la santé publique.

Ausseau D. 1999. Poly(chlorure de vinyle). Techniques de l'Ingénieur, AM 3 325.

Blanchard M, Garban B, Ollivon D, Teil MJ, Tiphagne K, Chevreuil M. 2004. Sources, devenir et ecotoxicité des phtalates dans l'environnement. Comparaison avec les Hydrocarbures aromatiques polycycliques et les polychlorobiphényles. Rapport PIREN Seine 2003.

Blanchard M, Teil MJ, Motelay-Masséi A, Garban B, Ollivon D, Tiphagne K, Chevreuil M. 2003. Transferts de phtalates en milieu urbain : de l'atmosphère aux eaux de surface. Rapport PIREN Seine 2002.

Risk assessment report. 2001. Bis (2 ethylhexyl) phtalate. Consolidated final report, september 2001.

European Council for Plasticisers and Intermediates (ECPI), Centre d'information des

phtalates, www.phtalates.com ; <http://www.dehp-facts.com>.

European Council for Plasticisers and Intermediates (ECPI). Classement et étiquetage, guide ECPI.

INRS. 2001. Le point des connaissances sur les phtalates, ED 5010.

Levi Y, Huteau V. 2000. Contamination par des di-esters de l'acide phtalique (phtalates) dans l'environnement aquatique en Ile de France. Université Paris-Sud (Faculté de Pharmacie, Laboratoire Santé Publique-Environnement).

National Chemical Inspectorate. Draft of January 2003. Risk Reduction Strategy. Bis(2-ethylhexyl)phtalate, a.

Phtalate information center (www.phtalates.org).

Plasticisers 2003, 19-20 mars 2003, Bruxelles, Belgique.

Risk and Policy Analysis. 2000. Socio-economic impacts on the identification of priority hazardous substances under the Water Framework Directive.

Royal Haskoning factsheet. 2002. Fact sheet on production, use and release of priority substances in the WFD, Di(2-ethylhexyl)phtalate.

Royal Haskoning. 2003. Source screening of priority substances under the WFD. Results for Di(2-ethylhexyl)phtalate.

Specialchem Polymers, additives and colors, <http://www.specialchem4polymers.com/>

SPMP. 2002. Le PVC, données techniques.

Université de Picardie. La pollution des eaux souterraines en Picardie. www.u-picardie.fr/~beaucham/duce/desborde/desborde.htm.

Verdu J. 1976. Adjuvants. Plastifiants. Techniques de l'Ingénieur, A 3 231.

Verrier P. 1992. Plastifiants. Techniques de l'Ingénieur, A 3 231.

Zalmanski A. 1985. Phtalates. Techniques de l'Ingénieur, J 6020.

2.5.2 Sociétés et organismes contactés

ACTIPLAST

Atofina

BASF

Centre technique du papier

CIRON

Confédération française de l'industrie des papiers, cartons et celluloses (COPACEL)

CRITT-Polymères

Cousin-Tessier

Exxon Chemicals

Fédération française des industries de peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs

Fédération de la plasturgie

HELM France

Hydro Polymers

Laboratoires CLARINS

LVM-SAV

Papeteries du Rhin

SOLVADIS

Syndicat national du caoutchouc et des polymères (SNCP)

Syndicat des producteurs de matières plastiques (SPMP).

3. HEXACHLOROBENZENE

3.1 RESUME

Capable d'être transporté sur de longues distances, l'hexachlorobenzène compte parmi les polluants organiques persistants de la Convention de Stockholm. Anciennement utilisé comme fongicide, l'hexachlorobenzène (HCB) n'est plus fabriqué ni commercialisé en Europe mais il peut être un sous-produit involontaire de certaines activités, par exemple de la fabrication de solvants chlorés. Les dépôts atmosphériques et les pollutions résiduelles sont aussi des sources d'hexachlorobenzène dans les eaux de surface.

3.2 SITUATION PRESENTE

L'hexachlorobenzène n'est plus produit ni utilisé en France. Il est émis accidentellement dans l'environnement par certains procédés industriels et par l'incinération de déchets.

3.2.1 Définition et caractéristiques principales

L'hexachlorobenzène (HCB) se présente sous la forme de cristaux blancs. Il a pour formule chimique C_6Cl_6 et pour numéro CAS : 118-74-1.

L'hexachlorobenzène est formé en présence de carbone (noyau aromatique) et de traces de chlore. Il s'agit d'un composé hautement persistant. Il se dégrade lentement dans l'air et peut être transporté sur de longues distances. Dans l'eau, l'hexachlorobenzène se lie aux sédiments et aux particules en suspension. Dans le sol, il reste fortement lié à la matière solide, en particulier si la teneur en matière organique est élevée. En conséquence, il n'est généralement pas lixivié vers les eaux souterraines.

3.2.2 Réglementation

3.2.2.1 Classification

L'hexachlorobenzène compte parmi les douze polluants organiques persistants (POP) de la Convention de Stockholm (2000) qui vise à réduire et/ou éliminer les rejets de ces substances dans l'environnement. À ce titre, il fait l'objet de contrôles internationaux.

Il figure sur la liste des substances candidates de la stratégie OSPAR (1998).

Il est classé cancérogène de catégorie 2.

3.2.2.2 Valeurs limites de rejet dans les eaux

En France, des valeurs limites de concentration et de flux dans les eaux superficielles sont fixées par arrêté pour les rejets d'hexachlorobenzène issus de la production de perchloroéthylène (PER) et de tétrachlorure de carbone (CCl_4) par perchloration et de la

production de trichloroéthylène (TRI) et de tétrachloroéthylène par tout autre procédé⁵⁵ :

- Valeur limite en concentration : 1,5 mg/l.
- Valeur limite en flux : 1,5 g/t de capacité de production de PER + CCl₄ ou de PER + TRI.

3.2.3 Production et vente

L'hexachlorobenzène est interdit en France depuis 1988. En Europe, il n'est plus ni produit intentionnellement, ni commercialisé depuis 1993. Il peut être produit de façon involontaire au cours de certaines fabrications, principalement dans l'industrie du chlore et des solvants chlorés (cf. § 3.2.5) ou de l'incinération des déchets.

3.2.4 Utilisation

3.2.4.1 Utilisation actuelle

L'hexachlorobenzène ne connaît plus aucun usage en France et en Europe.

3.2.4.2 Utilisation historique

L'hexachlorobenzène était utilisé jusqu'aux années 1980, surtout en tant que fongicide pour l'enrobage des semences et le traitement des sols. Ce produit avait aussi d'autres applications en France ou à l'étranger. Il intervenait dans plusieurs procédés industriels : comme agent fondant dans la fusion de l'aluminium, comme régulateur de porosité dans la fabrication d'électrodes en graphite, comme agent peptisant du caoutchouc. Il servait à la fabrication de produits militaires pyrotechniques et entrait dans la composition de produits de préservation du bois. Il était un intermédiaire de synthèse dans la production de certains caoutchoucs et de composés aromatiques chlorés.

3.2.4.3 Utilisation non intentionnelle

L'hexachlorobenzène peut se retrouver comme impureté dans les solvants chlorés. Les teneurs résiduelles de HCB sont néanmoins très faibles : < 2 ppb dans le trichloroéthylène et dans le perchloroéthylène (WHO UPCS, 1997) ; < 20 ppb dans le trichloroéthylène, le perchloroéthylène et le tétrachlorure de carbone (HSIA, 1997) – données Euro Chlor. À cause de son point d'ébullition élevé et de sa faible volatilité, les possibilités d'émission d'hexachlorobenzène à partir de ces solvants sont en outre minimales.

L'hexachlorobenzène pourrait être présent à l'état de trace dans certains pesticides (Ritter et al.) mais les informations collectées auprès de la profession n'ont pas confirmé ce fait. L'US EPA réglemente les teneurs en HCB dans plusieurs pesticides dont certains appartiennent encore à la liste des substances actives de la base e-phy : chlorothalonil, piclorame, simazine. Une étude américaine estime les teneurs en hexachlorobenzène dans ces substances à 40 ppb, 50 ppb et 1 ppb (Bailey, 2001).

⁵⁵ 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.

3.2.5 Rejets et présence dans l'environnement

3.2.5.1 Rejets industriels

Comparés à la pollution historique et aux émissions d'origine agricole, les rejets industriels sont considérés comme des sources mineures d'hexachlorobenzène dans l'environnement – air et eau – (Royal Haskoning, 2003). S'agissant de la contamination des eaux, une recherche documentaire et les contacts pris avec différents domaines d'activité ont permis d'identifier les sources suivantes :

3.2.5.1.1 Chimie

Des mesures effectuées en 1998/1999 dans les effluents de 168 établissements industriels de la région Rhône-Alpes ont révélé la présence d'hexachlorobenzène dans les rejets de quatre sites de chimie organique et minérale (sur un total de 36 sites de chimie-pétrochimie). Le flux journalier de HCB rejeté par ces établissements est de 36 grammes.

Deux activités sont notamment connues comme sources potentielles d'hexachlorobenzène :

- Solvants chlorés.

Les activités émettrices de HCB dans ce domaine sont :

- la production de perchloroéthylène et de tétrachlorure de carbone (quantités significatives de HCB produit) ;
- la production de perchloroéthylène et de trichloroéthylène (quantités très faibles de HCB produit, de l'ordre de la ppm).

L'utilisation comme matière première de résidus de production de monochlorure de vinyle (MVC) accroît les niveaux de HCB produits. Les rejets de HCB sont néanmoins faibles et en décroissance du fait des progrès technologiques accomplis (Euro Chlor). Depuis 1985, Euro Chlor a enregistré une baisse de 87 % des émissions de HCB dans les eaux et de 97 % des émissions de HCB dans l'air. Celles-ci seraient respectivement de 100 kg/an et de 4 kg/an pour l'ensemble des membres d'Euro Chlor. Euro Chlor et l'ESCA participent à la mise en place du contrôle des émissions et des rejets, dans le cadre de l'application de la directive sur l'eau.

En France Atofina et Solvay produisent du tétrachloroéthylène, du trichloroéthylène et du tétrachlorométhane (deux ou trois usines pour Atofina, une usine pour Solvay). Lafarge (une usine) produit également du trichloroéthylène. D'autres régénèrent des solvants chlorés et produisent ainsi du trichloroéthylène : Brabant chimie, Caldic (une usine chacun).

Remarque : Le marché des solvants chlorés en Europe occidentale est en décroissance : -11 % de baisse pour le trichloroéthylène et -3,5 % pour le tétrachloroéthylène de 1997 à 2002 (Euro Chlor). Cette décroissance s'explique par l'amélioration du recyclage, par une meilleure maîtrise des solvants et par la récente classification du trichloroéthylène comme substance cancérigène de catégorie 2.

- Monochlorure de vinyle (MVC).

La production de MVC est susceptible d'engendrer des rejets de HCB (Best Available Techniques for the Vinyl Chloride Industry, 1996, Source Screening, 2003). L'ECVM (conseil européen des producteurs de PVC) recommande une valeur limite d'émission dans les eaux de 10 µg/l.

3.2.5.1.2 Pyrolyse de résidus chlorés

De l'hexachlorobenzène est détecté dans les effluents à de très faibles concentrations (< 100 µg/l). À de telles teneurs, il est impossible d'envisager un traitement (SPMP).

3.2.5.1.3 Textile

La présence d'hexachlorobenzène dans les laines avant lavage est mentionnée dans le BREF textile : des teneurs totales en organochlorés (dont le HCB) allant de 0,10 à 5,05 grammes par tonne de laine sale ont été mesurées (INTERLAINE, 1999). Cette contamination peut se retrouver dans les effluents aqueux avant traitement (le taux de pesticides rejetés dans les eaux est estimé à 70 % des pesticides extraits de la laine).

3.2.5.1.4 Autres

D'autres industries sont susceptibles de rejeter de l'hexachlorobenzène (Royal Haskoning, 2003) : production de caoutchouc synthétique, fabrication de produits pyrotechniques, auxquelles s'ajoute l'incinération de déchets.

3.2.5.1.5 Activités ne rejetant pas d'hexachlorobenzène, selon les informations fournies par les professions concernées :

- Production de magnésium.
En France, le magnésium est obtenu par réduction thermique par le silicium (procédé Magnétherm) et non pas par électrolyse de chlorure de magnésium (www.sfc.fr). En outre, l'hexachlorure n'est pas employé comme additif de couverture contre l'oxydation du magnésium (d'autres gaz sont utilisés).
- Fabrication de PVC.
Substance indétectable dans les effluents des ateliers (source : SPMP).
- Fabrication de produits phytosanitaires.
Le HCB n'est pas recensé parmi les sous-produits de fabrication d'après les spécialistes du domaine contactés par l'union des industries de la protection des plantes.
- Chlore et soude.
Les électrodes en graphite, sources de carbone, sont remplacées par des électrodes en métal (BREF chlore et soude).

3.2.5.2 Apports indirects

3.2.5.2.1 Apports à partir de l'atmosphère

Le dépôt de HCB sur les eaux de surface est considéré comme une voie d'apport mineure (Existing and future controls (...), 2003). Dans les océans, le dépôt de HCB à partir de l'atmosphère représenterait cependant 70 % des apports de cette substance. Le dépôt annuel de HCB mesuré de novembre 1999 à octobre 2000 sur cinq villes françaises (Pleumeur -27-, Paris -75-, Coulommiers -77-, Eclaron -52- et Abreschviller -57-) varie entre $1,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ (Pleumeur) et $3,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ (Coulommiers). Il était estimé à $4,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ en 1992 à Paris (Garban et al., 2003).

Selon les données du CITEPA, les émissions atmosphériques de HCB en France depuis 1990 varient entre 1 600 et 1 800 kg (1 763 kg pour l'année 2001). La production d'aluminium de seconde fusion représente 72 % de ces émissions (année 2001). Le deuxième émetteur est l'incinération des déchets (27,6 %) et le troisième émetteur est le transport routier (0,4 %). L'émission de composés organiques chlorés lors de la production d'aluminium secondaire s'explique par la combustion incomplète de la matière organique contenue dans le matériau refondu et par l'utilisation de mélanges chlorés (pour le dégazage) et de chlorures (pour prévenir l'oxydation et absorber les impuretés).

Notons que l'aluminium secondaire, issu du recyclage, représente une part significative de

la production totale française d'aluminium.

Tableau 17. Production d'aluminium de première et de seconde fusions (en kilotonnes)

| Année | 1996 (SFC) | 1997 (ministère de l'Industrie) | 1998 (ministère de l'Industrie, OEA) | 2000 (EEA, OEA) |
|-------------------------|---------------|------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1 ^{ère} fusion | 380 | 399 | 424 (Europe occidentale : 3 230) | (Europe occidentale : 3 413) |
| 2 ^e fusion | 237 | 233 | 242 (Europe occidentale : 2 150) | + 7,9 % (Europe occidentale : 2 362) |

Les entreprises de recyclage de l'aluminium comprennent les producteurs d'alliages de fonderie (affineurs) et les producteurs d'alliages de corroyage (remelters). En Europe occidentale, il existe 165 affineurs et 110 remelters (2001). En 2001, on dénombrait en France 21 affineurs, dont deux produisent plus de 50 000 tonnes par an et huit produisent entre 10 000 et 40 000 tonnes par an.

3.2.5.2.2 Apports agricoles

Quoique l'hexachlorobenzène ne soit plus employé comme fongicide en Europe, les rejets liés aux activités agricoles représenteraient une source majeure d'hexachlorobenzène dans les eaux (via le dépôt, la lixiviation, l'érosion et le ruissellement, le drainage) (Royal Haskoning, 2003). Ils proviendraient de la contamination des pesticides par l'hexachlorobenzène.

3.2.5.3 Pollutions historiques – Mesures environnementales

3.2.5.3.1 Eaux superficielles

Dans le Rhin, l'hexachlorobenzène est considéré comme substance prioritaire depuis 1987. De 1990 à 1996, les teneurs en hexachlorobenzène étaient supérieures à l'objectif de référence dans la majorité des stations mesurant cette substance dans les eaux du Rhin (sauf à la station de Village-Neuf en Alsace et de Mosel en Allemagne). Alors qu'en 1997 et 1998 ces concentrations ont sensiblement diminué, s'approchant de l'objectif de 0,001 µg/l, elles ont de nouveau augmenté en 1999 en raison d'une succession exceptionnelle de crues et de la remise en suspension de sédiments que celles-ci ont provoquée. En 2000, l'évolution des concentrations est revenue à la baisse.

Tableau 18. Contamination des eaux

| Localisation | Concentration | Référence |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Adour-Garonne | Concentrations < seuil de détection des différents laboratoires | Agence de l'eau Adour-Garonne, 1992-1996 |
| Rhin-Meuse | Présent ponctuellement (Le HCB est un polluant historique du Rhin) | Agence de l'eau Rhin-Meuse |
| Rhône-Alpes : Isère Le Drac | Eaux touchées par une pollution à l'hexachlorobenzène | DRIRE Rhône-Alpes, 2001 |
| Rhône Méditerranée - Corse | HCB détecté sur environ 10 % des stations de mesure du réseau de surveillance de la qualité des eaux | Agence de l'eau Rhône Méditerranée - Corse |
| Seine-Normandie | Apparition au printemps et en automne | Agence de l'eau Seine-Normandie, 1996 |

Norme française pour la qualité de l'eau potable : 0,01 µg/l.

Norme de l'US EPA pour la qualité de l'eau potable : 0,001 µg/l.

Valeur guide de l'OMS pour la qualité de l'eau potable : 1 µg/l.

3.2.5.3.2 Milieu marin

Le HCB a fait l'objet d'une surveillance dans le cadre de la Commission OSPAR pour la protection du milieu marin de l'Atlantique Nord-Est. Les concentrations de HCB mesurées dans un petit nombre d'échantillons d'eau de mer sont de quelques ng/l voire sont inférieures au seuil de détection. Ainsi, dans les eaux côtières de la Manche, les concentrations de HCB étaient comprises entre 1 et 10 ng/l (1995-1996, Euro Chlor). Ces faibles valeurs s'expliquent par le caractère hydrophobe de la substance. En revanche, de hautes teneurs en HCB sont signalées dans les sédiments de l'estuaire de l'Escaut.

3.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

3.3.1 Techniques de traitement dans les effluents industriels

Différentes techniques sont capables de réduire les concentrations d'hexachlorobenzène dans les eaux usées d'origine industrielle ou domestique.

Le document *Meilleures Techniques Disponibles dans l'industrie du chlorure de vinyle* (OSPAR, 1998) indique que :

- les concentrations maximales d'hexachlorobenzène dans les effluents de sites de production appliquant les meilleures techniques disponibles sont de 10 µg/l ;
- ces teneurs maximales n'excèdent pas 1 µg/l si les eaux sont traitées par voie biologique.

Dans les eaux usées, le taux d'élimination de l'hexachlorobenzène sous influence de la coagulation est de 59 % (BREF Traitement des eaux).

3.3.2 Procédés de production ou modalités d'usage permettant de réduire les rejets de ce produit

3.3.2.1 Solvants chlorés (réduction des rejets atmosphériques et aqueux)

Selon les données d'Euro Chlor les mesures mises en place ont permis une réduction significative des rejets.

3.3.2.2 Textiles

Pour un meilleur contrôle des émissions de polluants, le document BREF *Industrie des textiles* incite les fabricants de textiles à s'informer auprès de leurs fournisseurs sur les caractéristiques des substances qui ont servi à traiter les fibres (agents de préparation, pesticides, etc.).

3.3.2.3 Aluminium (réduction des rejets atmosphériques)

Des techniques permettant de réduire les émissions polluantes sont proposées dans le document BREF *Industrie des métaux non ferreux*. Leur mise en place a nécessairement un coût pour le producteur mais des améliorations de rendement et des économies d'énergie sont possibles. Aucune donnée propre à la réduction des émissions d'hexachlorobenzène n'est fournie.

3.4 DOCUMENTATION DES ASPECTS ECONOMIQUES

Les coûts associés à une suppression des rejets d'hexachlorobenzène sont liés à la recherche et à la mise en œuvre :

- de technologies de production permettant d'éviter ou de limiter la formation accidentelle de HCB ;
- de techniques de traitement des effluents.

Les informations collectées n'ont pas permis de quantifier l'impact économique de telles mesures.

3.5 REFERENCES

3.5.1 Bibliographie

Agence de l'eau Seine-Normandie. 1997. Suivi de la qualité des eaux de la seine à l'aval de poses en 1996.

Bailey. 2001. Global hexachlorobenzene emissions. *Chemosphere* **43**, 167-182.

BREF Industrie du chlore et de la soude.

BREF Industries des métaux non ferreux.

BREF Textile.

BREF Traitement des Eaux.

Commission Internationale pour la Protection du Rhin. Rapport 1997 sur la Protection du Rhin.

Dossier de presse Stockholm 2001, Conférence de plénipotentiaires relative à la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants, 22 et 23 mai 2001 – Stockholm, Suède.

EU Risk assessment. 2001.

Existing and future controls for priority substances under the WFD. Substance: hexachlorobenzene. Version 1-septembre 2003.

Garban B. et al. 2003. Activités humaines et transferts de polluants organiques persistants. Rapport PIREN Seine, 2003.

OSPAR Strategy with regard to hazardous substances. 1998.

OSPARCOM. 1996. Best Available Techniques for the Vinyl Chloride Industry.

Rapport d'activité 2002 DRIRE PACA.

Risk and Policy Analysis. 2000. Socio-economic impacts on the identification of priority hazardous substances under the Water Framework Directive.

Ritter et al. Les polluants organiques persistants. Rapport d'évaluation pour le Programme International sur la Sécurité des Substances chimiques dans le cadre du Programme Interorganisations de Gestion écologiquement rationnelle de produits chimiques.

Royal Haskoning factsheet. 2002. Fact sheet on production, use and release of priority substances in the WFD, hexachlorobenzene.

Royal Haskoning. 2003. Source screening of priority substances under the WFD. Results for hexachlorobenzene (HCB).

3.5.2 Liste des entreprises et organismes contactés

Alliance Métal

Atofina

CEZUS Chimie

Confédération française de l'industrie des papiers, cartons et celluloses (COPACEL)

DMC

Euro Chlor

European Chlorinated Solvent Association (ECSA)

Papeteries du Rhin

PECHINEY Aluminium

PECHINEY Électrométallurgie

SOLVAY

Syndicat des producteurs de matières plastiques (SPMP)

Union des industries de la protection des plantes (UIPP).

4. HEXACHLOROBUTADIENE, HCBd

4.1 RESUME

L'hexachlorobutadiène (HCBd) n'est plus produit ni utilisé en France. Il est émis dans l'environnement essentiellement comme sous-produit provenant de la production de certains solvants chlorés (trichloroéthylène et tétrachloroéthylène). Il est peut-être encore utilisé, de façon marginale, comme intermédiaire de synthèse de certains produits (produits caoutchoutés).

Il est encore émis, mais dans des quantités relativement faibles, notamment par des usines de production et de régénération de solvants chlorés. Des mesures de traitement des rejets existent (par exemple stripping suivi d'incinération).

4.2 SITUATION PRESENTE

4.2.1 Définition et caractéristiques principales

L'hexachlorobutadiène est également appelé HCBd, perchlorobutadiène, Dolen-Pur ou 1,1,2,3,4,4-hexachloro-1,3-butadiène. Il correspond au nombre CAS 87-68-3 et possède la formule moléculaire empirique C_4Cl_6 :

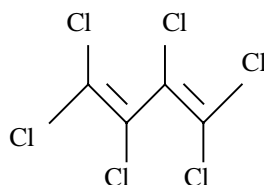


Figure 2. Formule de l'hexachlorobutadiène

4.2.2 Réglementation

La directive 88/347/CEE⁵⁶ fixe des valeurs limites d'émission d'HCBd pour les installations de production de perchloroéthylène et de tétrachlorure de carbone (CCl_4) par perchloration. Pour les installations de production combinée de trichloroéthylène et/ou de perchloroéthylène, la directive prévoit de fixer des valeurs limites d'émission mais reporte la décision.

Les initiatives de l'Union européenne prônent la décontamination des sédiments et des organismes contaminés par le HCBd et fixent l'objectif de qualité de l'eau à 0,1 mg/l.⁵⁷

⁵⁶ Directive 88/347/CEE du Conseil du 16 juin 1988 modifiant l'annexe II de la directive 86/280/CEE concernant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de certaines substances dangereuses relevant de la liste I de l'annexe de la directive 76/464/CEE.

⁵⁷ Tilman, A. 2003. Rapport des ONGE sur l'hexachlorobutadiène (HCBd). Save the Oak Ridges Moraine

4.2.3 Production

4.2.3.1 Production

D'après Euro Chlor, la production commerciale de HCBD a été éliminée en Europe.

4.2.3.2 Sous-produit de la production et de la régénération de solvants chlorés

L'HCBD constitue un sous-produit de la production de certaines substances chimiques chlorées comme certains solvants chlorés (tétrachloroéthylène et trichloroéthylène), le chlorure de vinyle, le chlorure d'allyle, l'épichlorhydrine et le tétrachlorure de carbone (Kusz et al., 1984 ; U.S. EPA, 1980 ; Choudhary, 1995). D'après l'US EPA, au début des années 1980, les déchets provenant de la production de certains hydrocarbures chlorés pouvaient contenir de 33 à 80 % d'HCBD. Ces déchets étaient majoritairement incinérés. L'incinération permet de détruire l'HCBD à plus de 99,9 %.⁵⁸ On a estimé que, dans les années 1970 au Canada, la formation d'HCBD représentait 1,5 % de la production totale de tétrachloroéthylène (Brown et al., 1975).⁵⁹

D'après des données de 1991 du BUA⁶⁰, une agence allemande de conseil sur les produits chimiques usagés, peu de procédés encore en usage produisent, comme sous-produits, de l'HCBD. Elle cite la chlorolyse à basse pression pour la production de tétrachloroéthylène et de tétrachlorométhane : entre 0,2 et 0,5 % d'HCBD est contenu dans le produit brut.⁶¹ Les déchets finalement obtenus après cette opération contiennent, après distillation, 7 à 10 % d'HCBD qui sont éliminés par incinération à 1 200° C.⁶²

En France, s'il n'existe pas de production de HCBD, plusieurs usines produisent des solvants chlorés et sont donc susceptibles de rejeter de l'HCBD. Ainsi Atofina et Solvay produisent du tétrachloroéthylène, du trichloroéthylène et du tétrachlorométhane (deux ou trois usines pour Atofina, une usine pour Solvay). Lafarge produit également du trichloroéthylène (une usine). D'autres entreprises font de la régénération de solvants chlorés et produisent ainsi du trichloroéthylène : Brabant chimie, Caldic (une usine chacun). Dans au moins une de ces usines, le HCBD fait partie des polluants mesurés dans les rejets. Les quantités constatées sont assez faibles.

On peut noter que le marché des solvants chlorés en Europe occidentale est en décroissance : entre 1997 et 2002, le marché du trichloroéthylène a diminué de 11 % et celui du tétrachloroéthylène de 3,5 % (Euro Chlor). Cette décroissance s'explique par l'amélioration du recyclage, par une meilleure maîtrise des solvants et par la récente classification du trichloroéthylène comme substance cancérigène de catégorie 2.

D'après le syndicat des producteurs de matières plastiques (SPMP, 2003), on détecte du

(STORM) Coalition.

⁵⁸ EPA, 1982, cité dans : Choudhary, G, Donohue, JM, Hales, YN. 1994. Toxicological profile for hexachlorobutadiene. U.S. Department of health and human services, Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

⁵⁹ Taylor, K, Caux, PY, Moore, D et al. 2001. Liste des substances d'intérêt prioritaire - Rapport d'évaluation – Hexachlorobutadiène. Environnement Canada, Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999).

⁶⁰ Beratergremium für Altstoffe.

⁶¹ Van de Plassche, E, Schwegler, A. 2002. Hexachlorobutadiene. Royal Haskoning.

⁶² Tilman, A. 2003. Rapport des ONGE sur l'hexachlorobutadiène (HCBD). Save the Oak Ridges Moraine (STORM) Coalition.

HCBD, à très faible teneur, à la limite de détection (< 100 µg/l) dans les effluents d'une unité de pyrolyse de résidus chlorés issus de diverses installations. À ce niveau de concentration il estime qu'il est impossible d'envisager un traitement d'élimination.

4.2.4 Utilisations

4.2.4.1 Utilisateurs intentionnels⁶³

Le HCBD n'est plus répertorié parmi les 9 400 produits chimiques du guide 'Achats chimie parachimie pharmacie 2002'. D'après Euro Chlor (2001), il n'est plus utilisé en Europe⁶⁴.

Il peut servir d'intermédiaire dans la production de lubrifiants et de composés en caoutchouc. D'après le syndicat national du caoutchouc et des polymères (SNCP, 2004), le HCBD peut être présent dans quelques caoutchoucs mais cela reste marginal en terme de tonnage.

4.2.4.2 Utilisations intentionnelles historiques

De petites quantités étaient utilisées comme solvant pour caoutchouc et autres polymères (pour les hydrocarbures à C4 et plus et les élastomères), comme fluide pour gyroscope, comme intermédiaire chimique dans la production de chlorofluorocarbones et de lubrifiants, comme lubrifiant, dans les liquides isolants ou comme réactif de laboratoire (notamment pour extraire les produits chimiques organiques volatils des substances organiques).

En France, il était largement utilisé comme fumigène pour traiter les vignes contre le Phylloxera. Il n'est plus répertorié dans l'index ACTA des produits phytosanitaires. D'après l'union des industriels pour la protection des plantes (2003), l'HCBD n'est plus utilisé comme produit phytosanitaire et n'est pas non plus un sous-produit de fabrication d'autres produits phytosanitaires.

Enfin l'HCBD fut également utilisé comme fluide caloporteur (dans les transformateurs) ; comme fluide hydraulique ; comme liqueur nettoyante pour retirer les hydrocarbures ; dans l'agriculture, comme fongicide et comme produit d'enrobage de semence ; pour récupérer les gaz renfermant du chlore dans les usines de chlore ; dans des procédés de production (tige d'aluminium ou de graphite).

4.2.4.3 Usages non intentionnels

L'HCBD est un contaminant retrouvé dans un certain nombre de substances. Notamment, l'HCBD est une impureté du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène (ou perchloroéthylène), deux solvants dont l'utilisation est répandue dans les industries du nettoyage à sec et du dégraissage de pièces métalliques.⁶⁵ Cependant d'après Euro Chlor, grâce à l'amélioration des procédés de production, le HCBD n'est plus détectable dans ces

⁶³ Voir notamment : Taylor, K, Caux, PY, Moore, D et al. 2001. Liste des substances d'intérêt prioritaire - Rapport d'évaluation – Hexachlorobutadiène. Environnement Canada, Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999).

⁶⁴ Van de Plassche, E, Schwegler, A. 2002. Hexachlorobutadiene. Royal Haskoning.

⁶⁵ Tilman, A. 2003. Rapport des ONGE sur l'hexachlorobutadiène (HCBD). Save the Oak Ridges Moraine (STORM) Coalition.

deux produits.⁶⁶

L'HCBD est un contaminant d'autres substances chlorées tels que le chlorure de fer (III) et l'acide chlorhydrique (HCl) ainsi que de sous-produits de l'industrie du magnésium.⁶⁷

4.2.5 Rejets et présence dans l'environnement

4.2.5.1 Voies de rejet

D'après Royal Haskoning (2002), la voie de pénétration la plus importante de l'HCBD dans l'environnement est l'émission (surtout dans l'eau, un peu dans l'air) lors du processus de production de solvants chlorés (trichloréthylène, tétrachloroéthylène et tétrachlorométhane). Les autres voies de pénétration sont l'émission lors de l'élimination des déchets de la production des hydrocarbures chlorés renfermant du HCBD, dans le cadre des autres utilisations industrielles de cette substance et au cours du processus de production du magnésium.⁶⁸ Ces trois autres voies d'émission sont faibles voire inexistantes en France.

En 1997, les émissions de HCBD en Europe ont été de 2 kg/an dans l'air et de 100 kg/an dans l'eau (données obtenues par Euro Chlor à partir d'une enquête auprès de 76 sites de l'industrie européenne du chlore). Cela représente une réduction de 98 % des émissions atmosphériques et de 97 % des émissions aqueuses par rapport à 1985.⁶⁹

4.2.5.2 Présence dans les eaux

Dans le Rhin, l'HCBD est considéré comme substance prioritaire depuis 1987. Chaque année, entre 1990 et 2000, les concentrations en HCBD dans le Rhin ont été sensiblement inférieures aux objectifs de référence (le percentile 90, ou le double du percentile 50, est inférieur à la moitié de l'objectif de référence).⁷⁰

Dans le bassin versant Rhin Meuse, l'hexachlorobutadiène est mesuré sur trois supports (eau brute, matières en suspension et sédiments) à plusieurs (20) points de mesure. Toutes les mesures indiquent, pour les trois supports, une concentration dans les eaux superficielles inférieure aux seuils de détection. Cependant, les valeurs guides retenues sont en général inférieures à ces seuils de détection.⁷¹

D'après la DRIRE Rhône-Alpes, les rejets dans l'eau de HCBD de 168 établissements industriels de la région, parmi les plus émetteurs, se sont élevés à 3 g/j en 1993 et à 103 g/j en 1998. Ces rejets proviennent à plus de 99 % du secteur de la chimie et de la pétrochimie (notamment l'usine Blancomme à Pont de Claix dont les émissions d'HCBD semblaient avoir dépassé les valeurs guides en 1998 et la plate-forme Rhodia de Pont de Claix). Une

⁶⁶ Site Internet d'Euro Chlor (<http://www.eurochlor.org/>).

⁶⁷ Tilman, A. 2003. Rapport des ONGE sur l'hexachlorobutadiène (HCBD). Save the Oak Ridges Moraine (STORM) Coalition.

⁶⁸ Van de Plassche, E, Schwegler, A. 2002. Hexachlorobutadiene. Royal Haskoning.

⁶⁹ <http://www.eurochlor.org/chlorine/science/risk19.htm>.

⁷⁰ Braun, M, Besozzi, D, Herata, H, Falcke, H, van Dokkum, R, Langenfeld, F et al. 2003. Rhin - Inventaire 2000 des émissions de substances prioritaires. Commission Internationale pour la Protection du Rhin.

⁷¹ Remillon, O. 2003. Étude des substances prioritaires à prendre en compte pour l'échéance 2015 de la Directive Cadre sur l'Eau sur le bassin Rhin Meuse : Modélisation des apports diffus en métaux lourds sur le bassin Rhin-Meuse – Évaluation de l'évolution des apports sur la période 2000 à 2015. Agence de l'eau Rhin Meuse.

part marginale provient de huit établissements de peinture.⁷²

4.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS, TECHNIQUES DE TRAITEMENT DANS LES EFFLUENTS INDUSTRIELS

La technique de contrôle des émissions la plus importante est l'incinération à haute température des résidus des procédés de production de solvants chlorés.⁷³ D'après l'EPA (1982), l'incinération permet de détruire l'HCBD à plus de 99,9 %.⁷⁴

En France, une usine chimique produisant des solvants chlorés traite ses rejets aqueux par stripping notamment. Ce procédé a un très bon rendement pour certaines substances (de l'ordre de 96 à 98 %) mais est moins efficace pour l'HCBD, molécule assez lourde.

Le stripping est généralement particulièrement efficace pour les solvants chlorés volatils.⁷⁵ Dans ce cas, les gaz de sortie du stripping sont ensuite incinérés.⁷⁶

4.4 DOCUMENTATION DES ASPECTS ECONOMIQUES

Les coûts qu'occasionnerait la suppression des rejets d'HCBD sont essentiellement les coûts de traitement des effluents pour les installations qui rejettent encore de l'HCBD comme sous-produit de leurs procédés de production.

Des techniques de traitement existent (par exemple stripping et incinération) et sont déjà utilisées industriellement, en France notamment, généralement pour réduire les rejets de plusieurs substances (solvants chlorés notamment).

Nous ne disposons pas de données précises sur les coûts liés à l'installation et à l'utilisation de tels équipements.

⁷² DRIRE Rhône-Alpes. 2001. 2^{ème} inventaire des rejets de micropolluants dans 168 établissements industriels de la région Rhône-Alpes. Direction régionale de l'industrie, de la recherche et de l'environnement Rhône-Alpes, ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement.

⁷³ Tilman, A. 2003. Rapport des ONGE sur l'hexachlorobutadiène (HCBD). Save the Oak Ridges Moraine (STORM) Coalition.

⁷⁴ EPA, 1982, cité dans : Choudhary, G, Donohue, JM, Hales, YN. 1994. Toxicological profile for hexachlorobutadiene. U.S. Department of health and human services, Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

⁷⁵ <http://www.enviro.lu/Luxembourg/Esl3.html?=&Depollutionl.html>.

⁷⁶ European IPPC Bureau. 2003. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry. European Commission.

4.5 REFERENCES

4.5.1 Experts et entreprises interrogés

Atofina.

Euro Chlor / European Chlorinated Solvent Association (ECSA).

Syndicat des producteurs de matières plastiques (SPMP).

Syndicat national du caoutchouc et des polymères (SNCP).

4.5.2 Bibliographie

Braun, M, Besozzi, D, Herata, H, Falcke, H, van Dokkum, R, Langenfeld, F et al. 2003. Rhin - Inventaire 2000 des émissions de substances prioritaires. Commission Internationale pour la Protection du Rhin.

Choudhary, G, Donohue, JM, Hales, YN. 1994. Toxicological profile for hexachlorobutadiene. U.S. Department of health and human services, Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

DRIRE Rhône-Alpes. 2001. 2^{ème} inventaire des rejets de micropolluants dans 168 établissements industriels de la région Rhône-Alpes. Direction régionale de l'industrie, de la recherche et de l'environnement Rhône-Alpes, ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement.

European IPPC Bureau. 2003. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry. European Commission.

Infochimie. 2002. Guide achats chimie, parachimie, pharmacie 2002.

Infochimie. 2002. Guide des fournisseurs, spécial usines chimiques. n° 440, juillet-août 2002.

Remillon, O. 2003. Étude des substances prioritaires à prendre en compte pour l'échéance 2015 de la Directive Cadre sur l'Eau sur le bassin Rhin Meuse : Modélisation des apports diffus en métaux lourds sur le bassin Rhin-Meuse – Évaluation de l'évolution des apports sur la période 2000 à 2015. Agence de l'eau Rhin Meuse.

Taylor, K, Caux, PY, Moore, D et al. 2001. Liste des substances d'intérêt prioritaire - Rapport d'évaluation – Hexachlorobutadiène. Environnement Canada, Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999).

Tilman, A. 2003. Rapport des ONGE sur l'hexachlorobutadiène (HCBd). Save the Oak Ridges Moraine (STORM) Coalition.

Van de Plassche, E, Schwegler, A. 2002. Hexachlorobutadiene. Royal Haskoning.

Site Internet d'Euro Chlor : <http://www.eurochlor.org>.

5. NONYLPHÉNOLS ET LEURS ÉTHOXYLATES

5.1 RESUME

Les nonylphénols sont utilisés dans la production de plastiques et surtout dans celles d'éthoxylates de nonylphénols. Ceux-ci sont utilisés dans de très nombreux secteurs d'activité : fabrications de résines, de polymères, de peintures, de composants électriques et électroniques, de produits phytosanitaires, de produits vétérinaires, activités diverses de formulation, nettoyage industriel, industries du papier, du cuir, du textile, des métaux, de la photographie, génie civil, usage domestique, etc.

Les nonylphénols et les éthoxylates de nonylphénols ont fait l'objet d'une interdiction d'emploi et de mise sur le marché pour certains de leurs usages (directive 2003/53/CE du 18 juin 2003).

Il semble que dans de nombreux secteurs d'activité il est possible de trouver des produits de substitution aux éthoxylates de nonylphénols à un coût acceptable. Toutefois pour le secteur du nettoyage industriel, les émissions potentielles sont importantes et il semble que les possibilités de substitution pénètrent plus lentement le secteur, peut-être pour des raisons de coût proportionnellement plus grand que pour d'autres acteurs. Pour le secteur du textile, il semble que des alternatives sont disponibles, à un coût supportable, mais que la profession n'a pas encore cherché dans son ensemble à les adopter.

Des données manquent pour un certain nombre de secteurs, notamment celui de la métallurgie.

5.2 SITUATION PRESENTE

5.2.1 Définition et caractéristiques principales

5.2.1.1 Nonylphénols

Le terme nonylphénols (CAS 25154-52-13) recouvre un grand nombre d'isomères différents, de formule $C_6H_4(OH)C_9H_{19}$, dont certains ont reçu des numéros CAS spécifiques (comme le 4-nonylphénol ramifié, CAS 84852-15-3).

Ils appartiennent à la famille des alkylphénols. La formule développée des nonylphénols est la suivante :

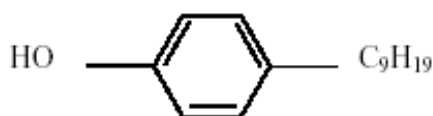


Figure 3. Formule développée des nonylphénols

Les nonylphénols se présentent sous la forme d'un liquide visqueux jaune pâle et dégagent une légère odeur phénolique. Ils sont généralement disponibles en solution avec des

impuretés (dont le dinonylphénol). Il existe aussi des formulations commerciales de mélange « nonylphénol / dinonylphénol ». Les nonylphénols sont également présents sous forme d'impuretés dans les solutions de dinonylphénols.

5.2.1.2 Éthoxylates de nonylphénols

La plus grande partie des nonylphénols est utilisée pour produire des éthoxylates de nonylphénols, qui sont ensuite incorporés dans des formulations. Les éthoxylates de nonylphénols ne sont pas stables dans l'environnement et sont rapidement dégradés en nonylphénols. Pour cette raison, le bureau européen des substances chimiques a évalué conjointement les risques pour les nonylphénols et les éthoxylates de nonylphénols.

Pour cette même raison, nous traiterons dans ce document à la fois des activités susceptibles d'occasionner des rejets de nonylphénols et de celles pouvant générer des rejets d'éthoxylates de nonylphénols.

Les éthoxylates de nonylphénols appartiennent à la famille des éthoxylates d'alkylphénols.

5.2.2 Réglementation

À la suite de leur inscription comme substance dangereuse prioritaire, les nonylphénols et les éthoxylates de nonylphénols ont fait l'objet d'une interdiction d'emploi et de mise sur le marché pour les usages suivants (directive 2003/53/CE du 18 juin 2003⁷⁷) :

- nettoyage industriel et institutionnel (sauf lorsque les liquides de nettoyage sont recyclés ou incinérés) ;
- produits de nettoyage domestique ;
- traitement des textiles et cuirs (sauf si certains traitements sont mis en place) ;
- produits de traitement des trayons (médecine vétérinaire) ;
- usinage des métaux (sauf lorsque les liquides de nettoyage sont recyclés ou incinérés) ;
- fabrication de papier et de pâte à papier ;
- produits cosmétiques et d'hygiène corporelle (sauf spermicides) ;
- coformulants dans les pesticides et les biocides (les pesticides bénéficiant d'une autorisation nationale échappent à cette disposition jusqu'à expiration de leur autorisation).

Ces dispositions sont applicables à compter du 17 janvier 2005.

5.2.3 Production et vente de nonylphénols

5.2.3.1 Production en France

La production de nonylphénols de l'Union européenne était de 73 500 tonnes en 1997 (JRC, 2002), répartie sur quatre sites de production, dont au moins un est situé en Allemagne (site de Marl, groupe Sasol⁷⁸).

⁷⁷ Directive 2003/53/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2003 portant vingt-sixième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (nonylphénol, éthoxylate de nonylphénol et ciment).

⁷⁸ Site Internet de Sasol (www.sasol.com), consulté en décembre 2003.

En France, les distributeurs de ces produits que nous avons interrogés n'ont pas connaissance de sites de production français et nous n'en avons pas identifié lors de cette étude. En revanche, certains producteurs étrangers (notamment les américains Huntsman et Schenectady) ont des sites industriels en France impliqués dans l'éthoxylation.

5.2.3.2 Importations, exportations et distribution en France

Les nonylphénols utilisés en France sont totalement importés. Ils sont distribués par au moins deux sociétés en France (Infochimie, 2002a) mais les volumes des ventes ne sont pas accessibles.

5.2.3.3 Évolution du marché

Les informations quantitatives globales ne sont pas accessibles. Néanmoins les informations collectées durant cette étude semblent indiquer qu'il s'agit d'un marché en régression. Un acheteur de nonylphénols nous a indiqué une division par six de ses achats entre 2001 et 2003 mais il ne représente qu'une petite fraction de la consommation nationale.

5.2.4 Utilisation du nonylphénol

Le nonylphénol est principalement utilisé, par ordre d'importance, pour :

- produire des éthoxylates de nonylphénols ;
- produire des oximes phénoliques ;
- produire certaines matières plastiques.

5.2.4.1 Production d'éthoxylates de nonylphénols

Les éthoxylates de nonylphénols sont des produits aux propriétés dispersantes, émulsifiantes et mouillantes, qui les rendent utiles, en combinaison avec d'autres produits au sein de formulations commerciales, dans une très vaste gamme d'applications dans différents secteurs industriels.

Leur production est une source de rejets à la fois de nonylphénol et d'éthoxylates de nonylphénols, principalement via les rejets aqueux (les flux de rejets atmosphériques sont en comparaison négligeables).

La production d'éthoxylates de nonylphénols de l'Union européenne était de 118 000 tonnes en 1997 (JRC, 2002), dont 77 800 tonnes sont utilisées dans l'Union (les importations étant faibles, de l'ordre de 5 000 tonnes).

Il n'y a vraisemblablement que deux ou trois sites d'éthoxylation des nonylphénols en quantités significatives en France.

D'après l'ASPA (Syndicat National des fabricants d'Agents de surface et de Produits Auxiliaires industriels), la production française était en 2002 d'environ 15 000 tonnes.

Un premier est situé à Lavéra (Bouches du Rhône). Ce site appartient au groupe Huntsman et produirait environ 50 000 t/an d'éthoxylates (mais ce chiffre est donc probablement très surestimé à l'heure actuelle). Il emploie environ 20 personnes et réalise un chiffre d'affaires de 53 millions d'euros, dont 75 % à l'export (Infochimie, 2002b). Le même groupe fabrique les principaux substituts aux nonylphénols (les alcools gras éthoxylés), ce qui limite l'impact économique de la substitution des nonylphénols pour cette société, qui est probablement un des principaux producteurs d'éthoxylates de nonylphénols en France.

Un second site appartient à la Société Seppic (Groupe Air Liquide), à Castres, mais les quantités produites sont négligeables au plan national. Cette usine emploie 260 personnes et réalise en 2001 un chiffre d'affaires de 58 millions d'euros (Infochimie, 2002b).

L'entreprise CECA du groupe Total est également active dans l'éthoxylation des nonylphénols, mais nous n'avons pu disposer de données à temps pour ce rapport.

D'autres entreprises peuvent produire des éthoxylates mais cette production semble épisodique et sur le déclin, comme le confirme le cas d'un site en Seine-et-Marne, qui ne produit que pour de petites commandes ponctuelles, la production ayant été délocalisée en Espagne.

Un de ces sites de production nous a indiqué que son utilisation de nonylphénols pour la production d'éthoxylates a baissé de 6,4 tonnes en 2001 à 1 tonne en 2003, ce qui confirme encore la tendance à la baisse. Par ailleurs, ce site est en fait surtout acheteur d'éthoxylates de nonylphénols qui sont ensuite incorporés dans des préparations.

5.2.4.2 Fabrication d'oximes phénoliques

Les oximes phénoliques sont utilisées, en dehors de l'Union européenne, en tant que réactifs pour la purification du minerai de cuivre. Elles sont produites par une seule usine en Europe, qui, selon les informations obtenues, ne semble pas être située en France.

5.2.4.3 Fabrication de certaines matières plastiques et de certains additifs pour plastiques.

Les nonylphénols interviennent, dans la fabrication des matières plastiques spécifiques suivantes : résines formophénoliques, , résines époxy, autres résines. Ils sont aussi utilisés pour produire le trinonylphénol phosphite (TNPP), un additif pour certains plastiques.

5.2.4.3.1 Résines formophénoliques

Dans ce cas, les nonylphénols peuvent intervenir dans la fabrication en tant que monomères.

Il a été possible d'identifier une société située dans le Nord de la France, pour laquelle entre 5 et 10 % des tonnages de résines formophénoliques produits (15 000 t/an) le sont à partir de nonylphénols. La spécificité des résines formophénoliques fabriquées à partir de nonylphénols est leur plus grande solubilité dans les produits auxquels elles sont incorporées.

Les résines formophénoliques au nonylphénol peuvent être éthoxylées, et ces résines éthoxylées sont incorporées à des produits utilisés à l'étranger dans l'industrie d'extraction du pétrole. Il semble, sur la base des informations fournies par un industriel utilisateur de ces résines, que cette activité ne concerne que quelques centaines de tonnes de résine par an.

5.2.4.3.2 Trinonylphénol phosphite (TNPP)

Le TNPP est un additif qui colore et améliore les performances de certains plastiques courants comme par exemple le PVC. Le TNPP peut donner lieu à des émissions de nonylphénols lors de sa fabrication, et éventuellement lors de la fin de vie des plastiques auxquels il est incorporé.

Ce produit va prochainement faire l'objet d'une évaluation des risques par le bureau européen des substances chimiques (la France en est responsable pour la partie écotoxicologique qui sera réalisée par l'INERIS), ce qui permettra de disposer de données sur la production et l'utilisation de ce produit en Europe. D'après les premières

informations recueillies par l'INERIS, il semble que le TNPP ne soit pas produit en France .

Un site industriel majeur dans la fabrication de Polybutadiène en France nous a indiqué qu'il utilise le TNPP comme antioxydant.

5.2.4.3.3 Résines époxy destinées aux peintures, encres, adhésifs

Le nonylphénol est utilisé comme catalyseur dans l'industrie des résines époxy mais les rejets occasionnés sont certainement très faibles (JRC, 2002).

Il est également utilisé comme durcisseur dans des résines distribuées en France (pour peintures, pour vernis destinés au revêtement d'autres matières plastiques), et dans ce cas les quantités pourraient être supérieures. Il semble que l'emploi des nonylphénols concerne les résines liquides (peintures, vernis, etc.) destinées à servir de liants dans les peintures à l'eau, et non les résines époxy solides.

Globalement, l'organisation professionnelle du secteur estime que 20 à 30 % de la profession continue actuellement d'utiliser les nonylphénols. Cela est corroboré par nos contacts avec quelques entreprises du secteur, qui permettent de penser que ce sont plutôt les PME qui continuent à utiliser des nonylphénols, les grandes entreprises ne les utilisant plus ou ayant programmé leur substitution dans un avenir proche.

5.2.5 Utilisation des éthoxylates de nonylphénol

5.2.5.1 Production/formulation de produits destinés à divers secteurs industriels

Les éthoxylates de nonylphénol ne sont pas généralement utilisés tels quels par les utilisateurs finaux mais ils sont présents dans des produits détergents, dispersants, désinfectants, des flocculants pour le traitement des eaux usées, etc. L'activité économique liée à ces produits est donc tout d'abord l'activité de formulation de détergents industriels, de détergents domestiques, de produits cosmétiques, de produits pour le traitement des textiles, du bois, des métaux, etc. Globalement, la fabrication de produits chimiques à usage industriel représentait en 2001 en France un chiffre d'affaires de plus de 4 milliards d'euros et employait environ 13 000 personnes.

La plupart des entreprises de formulation vendent des produits dans plusieurs secteurs industriels et pour plusieurs types d'applications. Le préjudice économique dépend essentiellement de deux facteurs : leur possibilité de répercuter les surcoûts liés à la substitution des nonylphénols dans le prix de leurs produits et leur degré de diversification en termes de secteurs aval et de types d'application. Les entreprises opérant dans des secteurs où les clients peuvent difficilement accepter les hausses de prix et les moins diversifiées seront les plus exposées.

Trois entreprises de formulation ont été contactées individuellement. L'une d'elles estime que la substitution des nonylphénols ne pose pas de difficultés techniques ou économiques dans la plupart des applications, sauf en ce qui concerne les détergents industriels, pour lesquels elle estime que les nonylphénols éthoxylés sont encore largement utilisés. Cette appréciation concorde avec le point de vue de la seconde entreprise, qui affirme que les substituts des éthoxylates de nonylphénols dans les détergents industriels (alcools gras éthoxylés) peuvent être 50 % plus chers.

Pour la troisième, les achats d'éthoxylates de nonylphénols sont passés de 394 tonnes en 1998 à 234 tonnes en 2003, soit une baisse de 40 % en 5 ans. Elle estime que la

substitution par des alcools gras éthoxylés (qu'elle produit) est en cours pour la majorité des applications.

Il semble donc probable que les éthoxylates de nonylphénols restent assez largement utilisés dans les activités de nettoyage industriel. Cela semble corroboré par les résultats de la campagne de recherche de substances prioritaires par la DRIRE Champagne-Ardenne, qui ont mis en évidence une contribution sensible aux rejets de l'industrie agroalimentaire, qui pourrait s'expliquer par le recours à des produits de nettoyage et de désinfection contenant des éthoxylates de nonylphénols.

Les enjeux économiques des applications de ces produits dans différents secteurs industriels sont décrits dans les paragraphes qui suivent.

5.2.5.2 Polymères en émulsion / peintures

Les éthoxylates de nonylphénols interviennent dans la fabrication de nombreuses autres matières plastiques que celles citées au paragraphe 5.2.4.3 ('Fabrication de certaines matières plastiques'), parfois très courantes, lorsque celles-ci sont produites par un procédé en émulsion (polymérisation en phase aqueuse). Dans ce cas, les éthoxylates de nonylphénols peuvent être présents dans des additifs dispersants, dont le but est de maintenir le polymère en émulsion dans la solution aqueuse. Ces polymères en émulsion ont de nombreuses applications, parmi lesquelles on peut citer leur incorporation à des peintures à l'eau.

Les rejets d'éthoxylates de nonylphénols se situent plus au niveau de l'utilisation de ces polymères que lors de leur production, sauf dans certains cas où l'émulsion est cassée par une technique qui transfère les émulsifiants dans la phase aqueuse (exemple de la centrifugation).

Une entreprise française qui formule des épaississants pour peintures à l'eau à base de polymères en émulsion indique qu'elle utilise de moins en moins d'éthoxylates de nonylphénols pour ces produits. Elle pense les avoir totalement bannis d'ici quatre à cinq ans, sous la pression des marchés des pays d'Europe du Nord, vers lesquels elle exporte.

Les polymères pouvant être produits en émulsion sont les suivants : ABS, SBR (caoutchouc styrène-butadiène), NBR, PVC, PTFE, PVA (polyvinyle acétate), PMMA, polyacrylates pour peintures (EIPPCB, 2003). Les plus concernés par l'emploi d'éthoxylates de nonylphénols seraient le polyvinyle acétate et les acides acryliques (ECB, 2002). L'emploi des éthoxylates d'alkylphénols pour la fabrication de PVC en émulsion est également rapporté (OSPAR, 1999).

5.2.5.3 Produits phytosanitaires

Les éthoxylates de nonylphénols sont impliqués dans la production de produits phytosanitaires, dans lesquels ils sont utilisés en tant qu'agents mouillants, dispersants, et comme émulsifiants. La directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 interdit les nonylphénols dans les pesticides à compter de début 2005. En France, les autorisations des pesticides sont valables dix ans, donc en 2015 (horizon de la directive-cadre pour la suppression des rejets), les pesticides autorisés ne contiendront théoriquement plus de nonylphénols.

Actuellement, l'index phytosanitaire ACTA (ACTA, 2004) et la base e-phy du ministère chargé de l'agriculture⁷⁹ recensent plusieurs substances actives contenant des produits à base de nonylphénols, autorisées en France :

⁷⁹ <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/wiphy>.

- Les nonylphénols ethoxylés : le produit « Flex Pack », de Syngenta Agro, association de l'herbicide fomesafen et du nonylphénol éthoxylé. Le fomesafen sera totalement interdit en France au 31 décembre 2007, ce qui implique donc l'abandon du nonylphénol éthoxylé dans cet emploi dès 2007. Les éthoxylates de nonylphénols sont aussi présents dans des produits bactéricides. Ce type de produits et d'emplois est visé par la directive européenne 2003/53/CE et ne pose donc pas de problème spécifique pour la DCE.
- Les nonylphénols polyéthoxylés sont utilisés comme agents mouillants et vendus commercialement comme additifs prêts à l'emploi pour bouillies herbicides, fongicides et insecticides, sous la marque « Agral 90 » par Syngenta Agro. Ils sont également utilisés comme composants de produits bactéricides, par exemple dans le produit Mikroquat de la société Henkel. A priori ces produits sont visés par la directive 2003/53/CE (même s'il existe une ambiguïté) et leur dégradation dans l'environnement conduit vraisemblablement à la formation de nonylphénols.
- Le nonylphénol décaéthylène glycol est commercialisé sous le nom « mouillant GT » de la société Truffaut, qui est un additif pour bouillies. Ce dérivé du nonylphénol n'est a priori pas visé par la directive 2003/53/CE mais pourrait conduire à la présence de nonylphénols dans l'environnement.
- Le nonylphénol oxyéthyle, également non visé par la directive 2003/53/CE, est présent dans un produit de traitement bactéricide, le « comoseptyl maitre glacier nouveau » de Johnson Diversey. Ce dérivé du nonylphénol n'est a priori pas visé par la directive 2003/53/CE mais pourrait conduire à la présence de nonylphénols dans l'environnement.
- Le nonylphénol poly (éthylèneoxy) éthanol iode, également non visé par la directive 2003/53/CE, est présent dans un produit de traitement bactéricide, le « TH Iode » de Sogeval. Ce dérivé du nonylphénol n'est a priori pas visé par la directive 2003/53/CE mais pourrait conduire à la présence de nonylphénols dans l'environnement.

On constate donc qu'il subsiste un faible nombre de produits, soit additifs pour bouillies, soit traitements bactéricides, qui comprennent des composés du nonylphénols, qui ne sont pas visés par la directive 2003/53/CE et qui pourraient être une source indirecte de nonylphénols dans l'environnement à l'avenir. Il est cependant probable que l'évolution générale à la baisse de l'emploi des autres composés à base de nonylphénols entraîne la substitution de ces produits également à l'horizon 2015.

5.2.5.4 Engrais

L'utilisation des éthoxylates de nonylphénols dans l'industrie des engrais n'est pas fréquemment documentée mais un fabricant français de produits les comportant nous indique leur utilisation comme antimottants, anticollants pour la préparation de l'acide phosphorique. Nous n'avons pu avoir confirmation de cet usage (le BREF sur la chimie inorganique et les engrais ne mentionne pas ce fait mais il n'en est à la date d'édition de ce rapport qu'au stade de premier draft).

5.2.5.5 Industrie électrique/électronique

Les éthoxylates de nonylphénols peuvent être employés dans des solutions de nettoyage de composants électroniques. Interrogé dans le cadre de cette étude, le fournisseur en produits de nettoyages du principal producteur français de composants microélectroniques indique

que ce dernier a banni les nonylphénols. Il est vraisemblable que cette position reflète une évolution générale de la profession qui trouvera son aboutissement avant 2015.

5.2.5.6 Nettoyage industriel

Cet usage est visé par la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003. Plusieurs éléments laissent néanmoins penser que les éthoxylates de nonylphénols sont encore couramment utilisés dans ce type de contexte : les renseignements recueillis auprès de certains formulateurs de produits de nettoyage, leur présence généralisée dans les ressources en eau d'après les agences de l'eau (et les mesures de distributeurs d'eau sur les eaux de surface en région parisienne), ainsi que leur présence importante dans les rejets des industries agroalimentaires en Champagne-Ardenne. Voir également le paragraphe 5.2.5.1 ('Production / formulation et de produits destinés à divers secteurs industriels').

5.2.5.7 Tanneries

Les éthoxylates de nonylphénols sont potentiellement employés en tanneries dans des produits variés assurant diverses fonctions : des fongicides, des produits utilisés lors du dégraissage, les produits pour la teinture. La directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 interdit les éthoxylates de nonylphénols pour le tannage à compter de début 2005, sauf si les effluents sont traités pour les en éliminer. En raison de l'existence de cette réglementation, on peut donc supposer qu'en 2015, les rejets d'éthoxylates de nonylphénols par les tanneries seront maîtrisés (soit par substitution, soit par traitement des effluents).

Actuellement, la profession estime que les éthoxylates de nonylphénols sont de moins en moins utilisés mais qu'elle est entièrement dépendante de ses fournisseurs de produits chimiques.

5.2.5.8 Production de papier et de pâte à papier

Les éthoxylates de nonylphénols entrent dans la composition de produits utilisés pour le désencrage des papiers à recycler, des produits anti-mousse et des dispersants. Ce secteur est visé par l'interdiction à compter de janvier 2005, de la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003.

D'après l'organisation professionnelle du secteur, l'utilisation de produits contenant des éthoxylates de nonylphénols est en déclin. Une enquête auprès des sites industriels a été déclenchée par la profession en raison de notre propre demande d'information, pour connaître l'état de l'emploi des éthoxylates de nonylphénols et de leurs substituts. Cette étude n'était pas achevée à la date d'édition de ce rapport. Elle implique en effet que les sites industriels interrogent leurs fournisseurs de produits chimiques.

5.2.5.9 Industrie textile

Des produits contenant des nonylphénols sont susceptibles d'être utilisés aux différents stades de l'élaboration d'un textile (décapage, teinture, finition).

Le secteur textile est visé par l'interdiction à compter de janvier 2005, de la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003.

Il semble, sur la base de consultation d'un catalogue Clariant, que les grands groupes chimiques possédant une offre de produits pour l'industrie textile proposent des produits sans nonylphénols. En revanche l'organisation représentant les entreprises textiles déclare très mal connaître la composition des produits chimiques qu'elles utilisent et ne pas avoir encore de vision sur leur situation par rapport aux nonylphénols.

Par ailleurs une grande part des produits textiles utilisés en France sont importés hors de l'Union Européenne (même considérée après son élargissement). Lors des premiers lavages, ces textiles importés sont susceptibles de relarguer des composés de nonylphénols. Il n'est pas impensable que cette source de rejet, aujourd'hui probablement très minoritaire, devienne sensible à l'horizon 2015 si les zones de production de textile hors UE ne les bannissent pas.

5.2.5.10 Additifs pour lubrifiants et carburants / Travail des métaux

Les éthoxylates de nonylphénols sont a priori souvent utilisés dans des additifs pour des fluides lubrifiants, et pour des carburants.

Les lubrifiants sont utilisés notamment pour le travail des métaux. Nous n'avons pu obtenir d'informations plus spécifiques à ce secteur que celles données dans la rubrique « nettoyage industriel ».

Un producteur d'additifs, de taille importante au plan national, nous a indiqué que l'organisme européen des fabricants d'additifs (ATC, Additive Manufacturers in Europe) est en train de coordonner le remplacement des éthoxylates de nonylphénols par les éthoxylates de dodécylphénols qui sont, d'après l'industriel contacté, rejetés en quantités négligeables sur son site (1 à 2 kg/an). Cependant, le dodécylphénol a été identifié en 2000 dans le cadre de la Convention OSPAR comme devant faire l'objet d'une action prioritaire, en raison de sa toxicité aquatique, sa persistance et sa bio-accumulation dans l'environnement. La viabilité à long terme de cette substitution n'est donc pas acquise.

5.2.5.11 Usage par les particuliers

Les éthoxylates de nonylphénols sont en théorie présents dans les produits de nettoyage domestique, de véhicules et des produits cosmétiques. Cet usage est visé par la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003.

Compte tenu des informations collectées durant cette étude il apparaît que, normalement, les produits pour particuliers fabriqués dans l'Union européenne ne devraient plus contenir de nonylphénols à l'horizon 2015. Cependant, des produits fabriqués hors de l'Union européenne continueront d'être importés et pourront contenir des nonylphénols. Il est difficile d'estimer pour quels types de produits cela peut être une source significative de rejets, car il faudrait étudier pour chaque type de produits les origines principales maintenant et à l'horizon 2015, et l'évolution des pratiques industrielles quant aux nonylphénols dans ces zones géographiques.

5.2.5.12 Matériaux de génie civil

Les éthoxylates de nonylphénols seraient utilisés dans certains additifs pour le béton, le ciment, le nettoyage des sables et les émulsions de bitumes. Les principaux acteurs en France, qui disposent de sites de production de ces additifs, n'ont pu fournir d'éléments dans le temps imparti pour cette étude.

5.2.6 Rejets et présence dans l'environnement

La récente circulaire ministérielle du 4 février 2002 relance les actions nationales de « recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées ». L'objectif est, sur une durée de cinq ans, de rechercher les rejets de

substances dangereuses dans les effluents aqueux de 5 000 installations classées pour la protection de l'environnement et, lorsqu'un rejet présentant un risque pour l'environnement aura été identifié, de mettre en œuvre toutes les mesures correctives nécessaires.

S'appuyant sur la circulaire de 1990 et anticipant celle de 2002, la DRIRE Champagne-Ardenne a initié en 2001 un inventaire des substances polluantes dans les rejets des établissements de la région Champagne-Ardenne, dont nous avons pu exploiter les résultats dans le cadre de cette étude.

Pour les rejets de nonylphénols, les résultats de la campagne menée dans la région Champagne-Ardenne peuvent être résumés dans le tableau suivant, dans lequel les flux de nonylphénols sont exprimés en grammes par jour.

Tableau 19. Rejets de nonylphénols en Champagne-Ardenne, par secteur d'activité

| | Flux (en g/j) | % total région | Nb établissements testés | Nb établissements avec flux>0 | Flux / établissement (en g/j) |
|------------------------|------------------|----------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Chimie/Parachimie | 0 | | | | |
| Agroalimentaire | 10 | 6,7 | 34 | 9 | 1,11 |
| Papier | 0,08 | 0,05 | 5 | 1 | 0,08 |
| Métallurgie | 7,4 | 4,8 | 29 | 11 | 0,67 |
| Traitement de surfaces | 1,48 | 1 | 17 | 5 | 0,3 |
| Textiles | 133 | 90 | 13 | 7 | 19 |
| Autres | 0,32 | 0,2 | 3 | 1 | 0,32 |

Les analyses portaient sur le 4-nonylphénol. Les éthoxylates de nonylphénols n'ont pas été recherchés. Il est donc délicat d'interpréter les résultats. La présence de 4-nonylphénols dans les rejets devrait a priori être marginale par rapport à celle d'éthoxylates de nonylphénols mais elle constitue tout de même un indice qualitatif sur l'usage des éthoxylates de nonylphénols.

On remarque, pour le secteur textile, le flux très important par établissement et la proportion importante d'établissements concernés. L'importance du flux provenant des activités textiles par rapport à l'ensemble des flux de la région peut ne pas être représentative de la situation nationale, étant donné la forte concentration d'activités textiles dans la région Champagne-Ardenne. Cependant, une étude canadienne récente indique qu'au Canada, les rejets des industries textiles sont une voie prépondérante d'entrée des éthoxylates de nonylphénols dans l'environnement (Environnement Canada, 2001).

Une proportion importante des établissements de l'industrie des métaux et des traitements de surface est concernée par les nonylphénols.

La présence de nonylphénols en quantité sensible pour environ un tiers des établissements agroalimentaires testés pourrait être une indication de l'emploi de détergents industriels contenant des nonylphénols de façon encore significative dans ce secteur.

Cette campagne de mesures était centrée sur les rejets industriels. De nombreuses sources d'information signalent que les stations d'épuration urbaines sont une source de rejet et plus encore probablement les boues de station d'épuration (Environnement Canada, 2001).

5.3 POSSIBILITES TECHNIQUES DE REDUCTION DES REJETS

5.3.1 Techniques de traitement dans les effluents industriels et domestiques

D'une façon générale, il y a peu de données disponibles sur l'efficacité des techniques de traitement d'effluents domestiques et industriels sur les nonylphénols.

Une synthèse bibliographique réalisée par l'agence danoise de l'environnement en 2002 (Danish EPA, 2002) fournit néanmoins les éléments suivants pour le traitement des eaux usées domestiques :

- Le rendement d'élimination des composés des nonylphénols sur des stations d'épuration, pour des valeurs en entrée de l'ordre du mg/l, se situe entre 20 et 80 %, en fonction du type de traitement. Les meilleurs rendements sont obtenus pour les filières les plus complètes et semblent dépendre également, mais dans une moindre mesure, de la température.
- Des rendements supérieurs à 90 % peuvent être obtenus mais ils rendent nécessaire le recours à des techniques extrêmement coûteuses, comme la filtration sur charbons actifs en poudre, les membranes, etc. Ils ne paraissent pouvoir se justifier éventuellement que dans des cas de réutilisation d'eaux usées, dans lesquels l'objectif est moins de réduire les rejets dans le milieu naturel que de préserver la contamination de la chaîne alimentaire, ou encore pour préserver des milieux aquatiques très vulnérables (lacs par exemple).
- L'élimination des nonylphénols des eaux usées se traduit vraisemblablement par son transfert dans les boues (confirmé par Environnement Canada, 2001), pour lesquelles on dispose de peu d'informations : une étude (citée par Danish EPA, 2002) indique la digestion aérobie des boues comme un moyen d'abattre leur teneur en nonylphénols.

Nous n'avons pu trouver que très peu d'études concernant le traitement des rejets industriels. Une étude revendique des taux d'élimination de 95 % d'effluents de lavage de laine, par un traitement physico-chimique avec un flocculant spécialisé (Jones et al., 1999).

Le faible nombre d'études sur le traitement des nonylphénols dans les rejets industriels concorde avec l'impression générale que la solution choisie par l'industrie est en règle quasi-générale de chercher à substituer ces produits.

5.3.2 Procédés de production alternatifs n'utilisant pas les nonylphénols ou les éthoxylates de nonylphénols

La question des procédés de remplacement ne se pose pas véritablement dans le cas des nonylphénols et des éthoxylates de nonylphénols, dans la mesure où ils s'agit de composants d'additifs divers, qui risquent d'être rejetés dans l'environnement surtout lors de l'utilisation ultérieure des produits dans la composition desquels ils entrent.

Cependant, pour la production d'éthoxylates de nonylphénols, la question de la minimisation des rejets est probablement pertinente, l'efficacité et la faisabilité économique de traitements avancés restant à documenter.

Dans le cas de la production de polymères par procédés en émulsion, certains d'entre eux peuvent également être produits par d'autres procédés, qui pourraient être préférables du point de vue des émissions de nonylphénols : par exemple, le PVC peut être produit en

émulsion ou par polymérisation en masse ou encore par polymérisation en suspension. Il demeure que des polymères produits par deux procédés différents peuvent ne pas avoir exactement les mêmes propriétés et donc différer par leurs applications et leur prix. Le BREF sur les polymères, actuellement en cours d'élaboration, apportera peut être une réponse à cette question.

5.3.3 Produits de substitution

Les nonylphénols servant très majoritairement à fabriquer des éthoxylates de nonylphénols, la question de la substitution est surtout pertinente pour ces derniers. Pour les autres usages des nonylphénols, soit la disponibilité de produits de substitution est mal connue, soit la substitution n'est pas possible.

Dans la grande majorité des cas, les éthoxylates de nonylphénols peuvent être substitués par des alcools gras éthoxylés. Il s'agit de produits qui, ne possédant plus de fonction phénol, n'auraient pas de caractère de toxicité ou d'écotoxicité, ne seraient pas perturbateurs endocriniens et ne présenteraient pas d'autre inconvénient majeur (en dehors éventuellement des aspects économiques, traités dans la troisième partie).

Les situations spécifiques à certains secteurs d'activités sont évoquées dans les paragraphes suivants.

5.3.3.1 Tannerie

Le document de référence sur les meilleures techniques disponibles (BREF) pour la tannerie (European Commission, 2003a) indique que les produits de substitution existent (alcools éthoxylés, polyéthoxylates aliphatiques, alkyl polyglycosides) mais que leur efficacité ne serait pas aussi bonne, ou bien que certains poseraient également des problèmes environnementaux (ammonium quaternaire benzènesulphonacides par exemple).

Une entreprise, 4^e acteur des produits pour l'industrie du cuir en France (10 % de parts de marché), indique qu'elle a abandonné les nonylphénols fin 2002 dans les produits vendus en France, en les remplaçant par les alcools éthoxylés. Cette société indique cependant qu'elle continue à vendre des produits contenant des nonylphénols en Italie, signe que dans ce pays, un des principaux acteurs de la tannerie en Europe, l'évolution vers l'abandon des éthoxylates de nonylphénols serait plus lente.

Une autre entreprise française importante de ce secteur, adossée à un grand groupe international de chimie de base, indique que les changements de formulation sont en cours, qu'ils seront achevés dans l'année et que les produits de remplacement sont des oxo alcools⁸⁰.

5.3.3.2 Textile

L'étude RPA (RPA, 2000) estime que des produits de substitution (alcools gras éthoxylés) existent et sont applicables moyennant une adaptation des procédés. Le document BREF sur l'industrie textile (European Commission, 2003b) indique que des produits de substitution sont disponibles (alcools éthoxylés). Leurs performances sont comparables, éventuellement légèrement moindres ce qui implique un léger surdosage des produits

⁸⁰ Plusieurs usines situées en France fabriquent des oxoalcools (dont au moins Noroxo à Harnes, Groupe ExxonMobil Chemical et Oxochimie à Lavéra), ce qui peut jouer positivement dans le bilan économique global de l'impact du remplacement des nonylphénols.

alternatifs par rapport à ceux contenant des éthoxylates de nonylphénol.

L'organisation professionnelle du textile indique que, d'une manière générale, ses adhérents ne connaissent pas les formules détaillées des produits qu'elles emploient et qu'actuellement la situation vis-à-vis des éthoxylates de nonylphénols n'est pas connue. Elle indique également que les fabricants de textiles s'adresseront à leurs fournisseurs de produits chimiques pour leur demander de leur fournir des produits ne contenant pas d'éthoxylates de nonylphénols.

Du côté des fournisseurs de produits chimiques, la situation semble être sur la voie d'un remplacement des éthoxylates de nonylphénols par d'autres substances, mais de façon moins avancée que pour le cas des produits pour la tannerie. Un fabricant, qui a banni les éthoxylates de nonylphénols pour ses produits à destination de la tannerie, indique que certains de ses produits pour le textile en contiennent encore. Un grand groupe chimique, parmi l'offre de produits disponibles sur son site Internet, indique pour plusieurs d'entre eux qu'ils ne contiennent plus d'éthoxylates de nonylphénols.

5.3.3.3 Peintures

Pour les substituts possibles et l'état de leur adoption dans les latex servant de base aux peintures à l'eau, il n'a pas été possible d'obtenir des informations très précises. La fédération des industries des peintures estime que les éthoxylates de nonylphénols sont encore utilisés par 20 à 30 % de la profession mais les produits de remplacement ne sont pas identifiés. Le rapport RPA indique comme substituts possibles les éthoxylates d'octylphénols, qui sont également une substance prioritaire de la DCE.

Un formulateur de polymères en émulsion utilisés non pas comme liants de base mais comme épaississants indique qu'il n'utilise plus les éthoxylates de nonylphénols, remplacés par les alcools gras éthoxylés.

5.3.3.4 Nettoyage industriel

Les substituts sont, comme dans la plupart des cas, les alcools gras éthoxylés. Cependant, un acteur indique avoir utilisé les « sucrolipides » (corps gras d'origine végétale).

5.3.3.5 Fabrication de résines formophénoliques

Un producteur français indique qu'il n'a pas connaissance de substituts et qu'au contraire, les éthoxylates d'octylphénols seraient actuellement remplacés par les éthoxylates de nonylphénols.

5.3.3.6 Papier

La profession estime que les éthoxylates de nonylphénols sont particulièrement présents dans les produits de désencrage pour le recyclage des papiers mais que l'utilisation des éthoxylates de nonylphénols est en général sur le déclin. Cependant, les formulations et compositions des produits utilisés ne sont pas accessibles aux utilisateurs de la filière. Une enquête a été lancée par la profession, notamment suite à la demande d'information effectuée par l'INERIS pour cette étude.

5.3.3.7 Additifs pour lubrifiants et carburants

Un producteur d'additifs, de taille importante au plan national, nous a indiqué que l'organisme européen des fabricants d'additifs (ATC, Additive Manufacturers in Europe)

est en train de coordonner le remplacement des éthoxylates de nonylphénols par les éthoxylates de dodécylphénols qui sont, d'après l'industriel contacté, rejetés en quantités négligeables sur son site (1 à 2 kg/an). Cependant, le dodécylphénol a été identifié en 2000 dans le cadre de la Convention OSPAR comme devant faire l'objet d'une action prioritaire, en raison de sa toxicité aquatique, sa persistance et sa bio-accumulation dans l'environnement. La viabilité à long terme de cette substitution n'est donc pas acquise.

5.3.3.8 Matériaux de génie civil

Des possibilités de substitution nous ont été confirmées dans le domaine des bétons par un industriel qui les a mis en œuvre, mais il ne représente qu'une petite fraction du marché français

5.4 DOCUMENTATION DES ASPECTS ECONOMIQUES

5.4.1 Données pour les producteurs d'éthoxylates de nonylphénols.

Le même groupe qui est le principal fabricant français d'éthoxylates de nonylphénols, fabrique aussi leurs principaux substituts (les alcools gras éthoxylés), ce qui limite fortement l'impact économique de la substitution des nonylphénols pour cette société.

Cela est également valable pour une autre société, qui a déjà abandonné presque totalement la production en France d'éthoxylats de nonylphénols et fabrique leurs substituts.

L'impact pourrait même être positif globalement pour ce secteur d'activité, puisque les substituts sont généralement vendus plus chers.

5.4.2 Généralités sur les coûts de remplacement

Le prix des éthoxylates de nonylphénols est d'après l'ASPA de l'ordre 1.2 €par kilo, mais avec de fortes variations selon que l'on parle de grades spéciaux ou non.

Les coûts associés au remplacement des nonylphénols et des éthoxylates de nonylphénols sont principalement :

- des coûts de reformulation des produits,
- des surcoûts de production des substances venant en remplacement, qui peuvent être en partie ou totalement supportés par les acheteurs des produits comportant ces substituts.

En règle générale, les sources consultées et les personnes contactées considèrent que le surcoût associé au remplacement des éthoxylates de nonylphénols par des alcools gras

éthoxylés est modeste et supportable. En effet, les nonylphénols ne sont en général que l'un des nombreux constituants des nombreux produits utilisés par une industrie. Le surcoût des alcools gras par rapports aux éthoxylates de nonylphénols étant considéré en général comme de l'ordre de 20 à 30 % au plus, l'impact sur le prix des produits commerciaux dans lesquels ils sont incorporés est modeste (quelques pourcents ?) et l'impact sur le poste « produits chimiques » des entreprises l'est encore plus.

La question de l'impact économique serait d'ailleurs, de l'avis de certaines professions contactées, plus à analyser globalement pour l'ensemble des réglementations sur les produits chimiques. Ce serait selon eux l'accumulation de diverses obligations de substitution (CFC, plusieurs substances dangereuses, etc.) qui finirait par avoir un impact.

5.4.3 Données par secteurs utilisateurs concernés

Dans la suite de cette partie, nous donnons quelques éléments de contexte économique général des secteurs industriels, avec des éléments d'impact financier de la substitution des nonylphénols, lorsque ces éléments ont pu être obtenus.

5.4.3.1 Industrie du papier

En France en 2002, l'industrie du papier employait 24 000 personnes dans 108 entreprises (132 usines de papier-carton, 214 machines à papier) pour un chiffre d'affaires de 6,4 milliards d'euros.

Globalement le 1^{er} groupe français se place au 16^e rang mondial. Pour la pâte à papier le premier producteur français est le 12^e producteur mondial (1,3 % de la production mondiale) et le 3^e producteur européen (8 %). Pour le papier/carton, le premier producteur est au 9^e rang mondial (3 % de la production mondiale) et le 4^e producteur européen (20 %) (Source COPACEL).

5.4.3.2 Filière textile

L'ensemble de la filière textile représente environ 45 000 salariés et 7 milliards d'euros de chiffre d'affaires (source SESSI). Dans l'Union européenne, la filière textile représente 1,6 millions d'emplois et environ 60 milliards d'euros de chiffre d'affaires (European Commission, 2003b). Ces chiffres ne prennent en compte que les entreprises de plus de 20 salariés, qui représentent 600 000 emplois supplémentaires pour l'Union européenne. En termes économiques, le document BREF estime un surcoût d'environ 20 % pour les alcools et un surcoût comparable pour le produit final utilisé par l'industriel.

5.4.3.3 Tannerie

D'après la profession, le surcoût probable des produits chimiques lié à la substitution des éthoxylates de nonylphénols par les fournisseurs ne posera pas de problème particulier. Le document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour la tannerie indique que les produits chimiques représentent 10 % des coûts de production, ce qui est très inférieur au coût des matières premières, qui subit régulièrement de grandes fluctuations.

En revanche, la situation économique critique de la tannerie en France (distorsions de concurrence sur le marché mondial) fait qu'il n'est pas imaginable de son point de vue de mettre en place des contrôles de ses produits chimiques ou des traitements des effluents spécifiques pour les nonylphénols.

5.4.3.4 Polymères synthétisés en émulsion et peintures

L'étude RPA (RPA, 2000) indique que, dans les cas où d'autres voies de synthèses ne sont pas disponibles pour obtenir un produit équivalent, le coût, qui correspondrait au développement d'un nouveau procédé, serait très élevé.

Pour le cas des latex et des additifs utilisés dans la peinture à l'eau, l'industrie indique que le surcoût impacte faiblement le prix des peintures (quelques pourcents).

5.4.3.5 Détergents industriels

Un formulateur de produits qui a lui-même abandonné les éthoxylates de nonylphénols estime que leurs substituts peuvent être jusqu'à 50 % plus chers.

Pour apprécier l'impact économique, il faudrait en outre prendre en considération d'autres éléments, qui n'ont pas pu l'être de façon suffisante ici, faute d'informations disponibles et de temps :

- Les producteurs d'éthoxylates de nonylphénols peuvent compenser leur manque à gagner par la vente des alcools éthoxylés, qui sont en général plus chers. Un des producteurs d'éthoxylates de nonylphénols nous a indiqué être également producteur d'alcools gras éthoxylés.
- L'impact de la substitution des nonylphénols peut avoir un impact également en amont. De ce point de vue, il semble que l'effet soit limité. Le nonylphénol est en effet un débouché mineur pour l'industrie du phénol (de l'ordre de 5 % d'après un fabricant français de phénol).

5.5 CONCLUSION

Il est possible d'essayer de résumer qualitativement les informations recueillies dans le tableau suivant.

Tableau 20. Tableau récapitulatif pour les nonylphénols

| Activité | Importance des rejets eau en France ⁸¹ | Directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 | Solutions techniques | | Anticipation par le secteur |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|----------|-----------------------------|
| | | | Faisabilité | Coût | |
| Production d'éthoxylates de nonylphénols | XXXX | Non | ? | ? | Bonne |
| Fabrication de résines nonylphénol/formaldéhydes | 0 | Non | Non ? | ? | Moyenne |
| Fabrication de résines TNPP | 0 | Non | Non ? | ? | ? |
| Additifs de résines époxy et autres plastiques | X | Non | Oui ? | ? | ? |
| Activités de formulation | XXX | Certaines | Oui | Modéré | Bonne |
| Fabrication de polymères en émulsion | X | Non | ? | Élevé | ? |
| Fabrication de peintures | XX | Non | Oui | Modéré | Bonne |
| Additifs pour phytosanitaires | XXX | Oui | ? | ? | ? |
| Produits vétérinaires | XXX | Certains | ? | ? | ? |
| Fabrication composants électriques et électroniques | XX | Oui | Oui | Modéré ? | Bonne |
| Nettoyage industriel | XX | Oui | Oui | Élevé ? | Faible |
| Industrie du cuir | XX | Oui | Oui | Modéré | Moyenne |
| Industrie du papier et de la pâte à papier | XX | Oui | Oui | Modéré | Moyenne ? |
| Industrie textile | XXX | Oui | Oui ? | Modéré | Moyenne |
| Industrie des métaux (extraction, transformation, travail des métaux) | XXX | Usinage des métaux | ? | ? | ? |
| Additifs pour lubrifiants (fabrication et utilisation) | XX | Non | Oui ? | ? | Bonne ? |
| Industrie photographique | X | Non | ? | ? | ? |
| Génie civil | XX | Non | Oui ? | ? | ? |
| Usage domestique : détergents, cosmétiques, etc. | ? | Oui | ? | ? | ? |

Il apparaît que de nombreuses zones d'ombres sont encore présentes et que les connaissances, même qualitatives, sont encore très incertaines.

Une vision plus fiable nécessiterait le recours à des enquêtes détaillées dans chacun des très nombreux secteurs d'activités concernés par les nonylphénols et leurs éthoxylates, alors que nous n'avons pu procéder que par sondages, dans les secteurs a priori les plus impliqués.

Toutefois, il semble possible de tirer quelques conclusions provisoires quant à l'ampleur de l'impact économique et de la faisabilité technique de la suppression des rejets de nonylphénols et d'éthoxylates de nonylphénols à l'horizon 2015 :

- Dans un grand nombre de cas, il y a des possibilités de substitution à un coût

⁸¹ Les informations sont extraites de (ECB, 2001), en se basant sur les émissions au niveau local. Lorsqu'une activité n'a pas lieu en France, comme la production de nonylphénols, elle n'est pas représentée dans ce tableau.

La signification de la légende est la suivante : 0 = entre 0 et 0,1 kg/j ; X = entre 0,1 et 1 kg/j ; XX = entre 1 et 10 kg/j ; XXX = entre 10 et 100 kg/j ; XXXX = entre 100 et 1 000 kg/j.

acceptable et la substitution est en bonne voie de mise en œuvre, notamment dans la plupart des situations où la directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 s'applique.

- Pour le secteur du nettoyage industriel cependant, les émissions potentielles sont importantes et il semble que les possibilités de substitution pénètrent plus lentement le secteur, peut-être pour des raisons de coût proportionnellement plus grand que pour d'autres acteurs. Sont concernés les formulateurs et les utilisateurs de produits.
- Pour le secteur du textile, il semble que des alternatives sont disponibles, à un coût supportable, mais que la profession n'a pas encore cherché dans son ensemble à les adopter. Cette conclusion paraît corroborée par les résultats de la campagne d'analyse des rejets d'établissements classés par la DRIRE Champagne-Ardenne, qui met en évidence des rejets proportionnellement plus importants pour ce secteur par rapport aux autres secteurs étudiés dans cette région.
- Pour plusieurs secteurs, soit des rejets potentiellement peu élevés, soit des indices d'une bonne anticipation tendent à ne pas les considérer comme à problème. Cependant, ils sont caractérisés par une grande imprécision ou lacune d'informations, et nécessiteraient un complément d'investigations encore plus que les autres. Il s'agit en première approche des secteurs suivants : polymères en émulsion, additifs pour lubrifiants, génie civil (additifs pour bétons, bitumes en émulsion), produits pour la photographie.
- Il serait utile de connaître les rejets sur des installations d'éthoxylation de nonylphénols pour estimer s'il s'agit d'un secteur qui ne génère pas des rejets importants, bien que la demande décline et qu'il soit en voie de reconversion.
- Il serait utile de rassembler des informations complémentaires sur le cas de la métallurgie, pour laquelle nous n'avons pas obtenu de données spécifiques.

5.6 REFERENCES

5.6.1 Bibliographie

ACTA. 2004. Index phytosanitaire, 40^e édition.

Environnement Canada et Santé Canada. 2001. Rapport d'évaluation des nonylphénols et de leurs éthoxylates.

European Commission. 2003a. Reference Document on the Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins.

European Commission. 2003b. Reference Document on the Best Available Techniques for the Textiles Industry.

Infochimie. 2002a. Guide achats chimie, parachimie, pharmacie.

Infochimie. 2002b. Guide des fournisseurs, spécial usines chimiques. N° 440, juillet-août 2002.

Jones FW, Westmoreland D. 1999. Removal of wool wax, nonylphenol ethoxylates and pesticide residues from wool scour effluent. *Water Research*, volume 33, issue 8, June 1999, pages 1775-1780.

JRC. 2002. European Union Risk Assessment Report, 4-nonylphenol (branched) and

nonylphenol.

OSPAR. 1999. BAT for emulsion polyvinyl Chloride industry.

OSPAR 2000 Press Notice “FURTHER PROTECTION FOR THE NORTH-EAST ATLANTIC”, disponible à

http://www.ospar.org/eng/html/final_OSPAR_2000pressrelease.htm

RPA. 2000. Socio-economic impacts of the identification of priority hazardous substances under the water framework directive.

5.6.2 Organismes et sociétés contactés

Akzo Nobel

Arnaud

ASPA (Syndicat National des fabricants d'Agents de surface et de Produits Auxiliaires industriels)

Axim

Bascom

BASF

Bostik Findlay

Brabant chimie

Brenntag

Centre technique du cuir

Chabbert

Chevron Oronite

Coatex

Cognis France

Copacel

Cray Valley

Dalta

Fédération française de la tannerie - mégisserie

Fédération des industries des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs

Henkel Surface Technologies

Huntsman France

ICI

KJ Quinn

Novapex

Sasol France

Schenectady France

Seppic (Groupe Air Liquide)

Syprodeau

TFL

Union des industries textiles

Uniqema.

6. PENTACHLOROBENZENE

6.1 RESUME

Le pentachlorobenzène n'est plus produit ni utilisé en France. Aucun acteur français ne semble occasionner, directement ou indirectement, de rejet de cette substance. Nous ne disposons pas d'étude montrant une présence de cette substance dans l'environnement.

6.2 SITUATION PRESENTE

6.2.1 Définition et caractéristiques principales

Le pentachlorobenzène (PeCB), de formule C_6HCl_5 , de numéro CAS 608-93-5, se présente sous la forme d'un solide cristallin incolore, qui dégage une odeur agréable.

6.2.2 Réglementation

Absence de réglementation spécifique.

6.2.3 Production et vente

6.2.3.1 Production en France

Le pentachlorobenzène n'est produit ni en France, ni dans l'Union européenne.

6.2.3.2 Distribution en France

Le pentachlorobenzène n'est proposé par aucun fournisseur répertorié dans le guide InfoChimie 2002.

6.2.4 Utilisations

Le PeCB aurait été utilisé dans le passé comme fongicide, notamment pour conserver le bois et les textiles, mais cet usage mentionné par une source bibliographique ne semble pas pouvoir être confirmé et il est presque certainement abandonné en Europe.

Il aurait été aussi utilisé comme retardateur de flamme. Au Canada son usage a été attesté dans des fluides diélectriques en 1993 mais ces usages ne sont pas attestés dans les autres sources consultées.

6.2.5 Rejets et présence dans l'environnement

6.2.5.1 Présence dans l'environnement en France

Absence de données quantitatives en France.

À l'étranger, il a été détecté dans les années 1990 dans divers types de rejets industriels (surtout usines sidérurgiques, production de pâte à papier et usines chimiques). Toutefois, le PeCB n'a pas été détecté dans le récent inventaire des substances polluantes dans les rejets des établissements de la région Champagne-Ardenne.

Dans le milieu, il a été recherché mais non détecté sur le bassin Rhin-Meuse (mais une présence dans les sédiments de certains secteurs du Rhin peut être suspectée).

6.2.5.2 Rejets lors de phases de production

Le PeCB pourrait être un intermédiaire de la synthèse du pesticide quintozone (ou pentachloronitrobenzène) mais ce dernier est désormais interdit en France. De plus, un document UNECE affirme que le quintozone produit aujourd'hui l'est par une autre voie de synthèse ne mettant plus en jeu le PeCB.

6.2.5.3 Rejets lors de l'utilisation de produits

Le PeCB est une impureté présente dans le fongicide quintozone mais ce dernier n'est plus utilisé en France.

Le PeCB peut être une impureté dans l'hexachlorobenzène mais ce composé n'est plus produit ni utilisé en France⁸². Ce serait aussi un contaminant potentiel d'autres substances organochlorées parfois courantes comme le trichloroéthylène ou le perchloroéthylène mais nous n'avons pas pu obtenir une confirmation concrète de cette information bibliographique.

6.2.5.4 Apports indirects

Le PeCB est également un sous-produit de dégradation de l'hexachlorobenzène dans l'environnement.

Puisque les sources non atmosphériques sont très faibles, le transport et le dépôt de PeCB, notamment d'origine transfrontière, émis à l'atmosphère par des incinérateurs ou la combustion de produits organochlorés pourraient être une source significative (il s'agit d'une source importante au Canada).

Citons également, à titre probablement anecdotique, les produits biologiques importés traités au quintozone (le fait aurait été constaté aux États-Unis récemment sur des racines de Ginseng importées de Corée). Cet apport serait, en termes de rejets dans l'environnement, de toutes façons extrêmement faible.

6.2.5.5 Pollutions historiques

Une pollution de sols en Allemagne a contaminé certains secteurs du bassin du Rhin, dont certains situés en France. On détecte ainsi des niveaux significatifs d'hexachlorobenzène dans les sédiments. On pourrait ainsi s'attendre à retrouver également des niveaux détectables de PeCB. Cependant, ce point n'a pu être vérifiée jusqu'à présent car les analyses effectuées en France se font sur l'eau et non sur les sédiments.

⁸² On peut se reporter à la fiche sur l'hexachlorobenzène dans ce rapport.

6.3 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

Absence d'information

6.4 DOCUMENTATION DES ASPECTS ECONOMIQUES

Tous les éléments rassemblés vont dans le sens d'un impact économique probablement très faible, puisque aucun acteur économique français ne semble occasionner, directement ou indirectement, de rejet de cette substance.

Le seul coût envisageable actuellement pourrait être celui de la décontamination de sols ou de sédiments de cours d'eau contaminés.

Ces éléments restent cependant à confirmer, étant donné la très faible quantité et l'incertitude des données disponibles, par exemple en matière de présence dans les rejets industriels en France.

6.5 REFERENCES

Environnement Canada et Santé Canada. 1993. Rapport d'évaluation du pentachlorobenzène.

Infochimie. 2002a. Guide achats chimie, parachimie, pharmacie 2002.

Infochimie. 2002b. Guide des fournisseurs, spécial usines chimiques. N° 440, juillet-août 2002.

Royal Haskoning. 2003. Fact Sheet, Pentachlorobenzen.

RPA. 2000. Socio-economic impacts of the identification of priority hazardous substances under the water framework directive.

Van de Plasche et al. Pentachlorobenzene. Royal Haskoning (disponible sur le site de l'UNECE).

7. LE CADMIUM ET SES COMPOSES (FICHE PROVISOIRE)

7.1 SITUATION PRESENTE

7.1.1 Définition et caractéristiques principales

Le terme générique de cadmium couvre le cadmium métal (CAS 7440-43-9) et ses différents composés dont certains possèdent un numéro CAS : acétate de cadmium (CAS 543-90-8), chlorure de cadmium (CAS 10108-64-2), hydroxyde de cadmium, nitrate de cadmium, oxyde de cadmium (CAS 1306-19-0), sulfate de cadmium (CAS 10124-36-4), sulfite de cadmium, sulfure de cadmium (1306-23-6).

Tableau 21. Le cadmium et ses composés

| Nom | Formule | Numéro CAS |
|----------------------|------------------------------------------------|------------|
| Cadmium métal | Cd | 7440-43-9 |
| Acétate de cadmium | C ₄ H ₆ CdO ₄ | 543-90-8 |
| Chlorure de cadmium | CdCl ₂ | 10108-64-2 |
| Hydroxyde de cadmium | Cd(OH) ₂ | - |
| Nitrate de cadmium | CdNO ₃ | - |
| Oxyde de cadmium | CdO | 1306-19-0 |
| Sulfate de cadmium | CdSO ₄ | 10124-36-4 |
| Sulfite de cadmium | CdSO ₃ | - |
| Sulfure de cadmium | CdS | 1306-23-6 |

Le cadmium est un élément métallique relativement rare, naturellement présent dans la croûte terrestre. Il se trouve généralement sous forme minérale, en combinaison avec d'autres éléments : oxygène, chlore, soufre... Tendre et malléable, il prend un aspect variable : ainsi le cadmium métal est un solide massif ou pulvérulent de couleur blanc-bleu tandis que l'oxyde de cadmium est une poudre allant du gris-jaune au brun-noir selon la granulométrie et le passé thermique du composé. Le cadmium réagit vigoureusement avec les acides et les oxydants et la poussière de cadmium métal est inflammable. Le cadmium métal et l'oxyde de cadmium sont tenus pour insolubles ; toutefois des concentrations de Cd ou CdO dissous (quelques dizaines ou centaines de µg/l) ont été mesurées expérimentalement (Risk assessment report, 2003).

7.1.2 Réglementation

7.1.2.1 Classification

L'oxyde de cadmium est classé cancérigène de catégorie 2 (annexe I de la directive

67/548/CEE⁸³).

7.1.2.2 Restrictions d'usage

L'usage du cadmium est prohibé par la réglementation européenne dans les applications suivantes :

- équipements électriques et électroniques, à partir du 1^{er} juillet 2006 ;
- coloration et stabilisation de certains produits finis fabriqués au départ de diverses substances et préparations (dont le PVC) ;
- traitement de surface de produits métalliques utilisés pour certaines applications.

7.1.2.2.1 Électronique, électrique

La directive 2002/95/CE relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques⁸⁴ prescrit que les États membres veillent à ce qu'à compter du 1^{er} juillet 2006, les nouveaux équipements électriques et électroniques mis sur le marché ne contiennent pas de cadmium.

7.1.2.2.2 Piles et accumulateurs

Il n'y a pas de restriction d'usage dans ce domaine mais des obligations de collecte.

Ainsi la directive 91/157/CEE relative aux piles et accumulateurs contenant certaines matières dangereuses⁸⁵ rend obligatoire la collecte sélective des piles et accumulateurs contenant plus de 250 ppm de cadmium. Cette directive incite cependant les États membres à élaborer des programmes ayant pour but de réduire les teneurs en métaux lourds dans les batteries et accumulateurs, de promouvoir la vente des batteries et accumulateurs qui contiennent moins de substances polluantes et de promouvoir la recherche en faveur de technologies moins consommatrices de substances polluantes.

7.1.2.2.3 Coloration et stabilisation de certains produits, traitement de surface

Les interdictions d'usage et de mise sur le marché sont détaillées dans la directive 91/338/CEE⁸⁶. De multiples applications du PVC et des polymères sont touchées par ces interdictions. S'agissant du traitement de surface, de nombreux secteurs d'activité sont également visés, des exceptions étant permises dans certains domaines (ex. : aéronautique, aérospatiale, exploitation minière, off shore, nucléaire, transports) pour des raisons de sécurité.

⁸³ Directive 67/548/CEE du Conseil, du 27 juin 1967, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.

⁸⁴ Directive 2002/95/CE du Parlement européen et du Conseil, du 27 janvier 2003, relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques.

⁸⁵ Directive 91/157/CEE du Conseil, du 18 mars 1991, relative aux piles et accumulateurs contenant certaines matières dangereuses, amendée par la directive 98/101.

⁸⁶ Directive 91/338/CEE du Conseil du 18 juin 1991 portant dixième modification de la directive 76/769/CEE (directive concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses).

7.1.2.3 Valeurs limites de rejets

L'arrêté du 2 février 1998, dit 'arrêté intégré'⁸⁷, et l'arrêté du 12 mars 2003 imposent des valeurs limites de concentration et de flux :

Tableau 22. Valeurs limites de rejet pour le cadmium

| Domaine d'activité | Valeur limite de concentration | Valeur limite de flux | Arrêté |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------|
| Extraction du zinc, raffinage du plomb et du zinc, industrie des métaux non ferreux et du cadmium métallique | 0,2 mg/l | | 2 février 1998 |
| Fabrication de composés de cadmium | 0,2 mg/l | 0,5 g/kg de Cd traité | 2 février 1998 |
| Fabrication de pigments | 0,2 mg/l | 0,3 g/kg de Cd traité | 2 février 1998 |
| Fabrication de stabilisants | 0,2 mg/l | 0,5 g/kg de Cd traité | 2 février 1998 |
| Fabrication de batteries primaires et secondaires | 0,2 mg/l | 1,5 g/kg de Cd traité | 2 février 1998 |
| Verrerie | 0,05 mg/l | | 12 mars 2003 |

7.1.3 Production et vente

7.1.3.1 Production en France

Aucun minerai de cadmium n'existe en quantité exploitable. En France, le cadmium est obtenu :

- soit comme sous-produit de la métallurgie du zinc (en moyenne 3 kilogrammes de cadmium sont obtenus pour 1 tonne de zinc) ;
- soit par recyclage des accumulateurs nickel-cadmium.

7.1.3.1.1 Métallurgie du zinc

La métallurgie du zinc est réalisée en France par la société Umicore (ex Union minière). Selon la demande, le cadmium récupéré est mis ou non sur le marché. La production de cadmium liée à la métallurgie du zinc était de 664 tonnes en 1981.

7.1.3.1.2 Recyclage

Le recyclage des accumulateurs nickel-cadmium est assuré en France par la société SNAM (Viviez, 12). Celle-ci emploie plus d'une soixantaine de personnes pour un chiffre d'affaires supérieur à 8 M€ (7,9 M€ en 1999 et 8,3 M€ en 2000). La production annuelle de cadmium recyclé s'élève à environ 900 tonnes, soit près de 50 % de la consommation française.

Tableau 23. Production de cadmium recyclé

| Année | 2000 | 2001 | 2002 |
|-----------------|------|------|------|
| Tonnage produit | 860 | 922 | 903 |

Pur à 99,99%, ce cadmium est vendu majoritairement à des producteurs d'accumulateurs nickel-cadmium.

⁸⁷ 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.

La société SAFT, premier producteur européen d'accumulateurs nickel-cadmium à usage industriel, ne recycle pas ces derniers sur le territoire français mais en confie la tâche à une filiale suédoise.

7.1.4 Utilisations

7.1.4.1 Usages intentionnels

La consommation de cadmium dans le monde occidental se répartit entre les usages suivants (Miquel, 2001) :

- piles et accumulateurs,
- pigments,
- stabilisants,
- traitement de surface,
- alliages,
- divers.

En France, la consommation de cadmium est estimée à 1 800 t/an (National Resources Canada). 50 % de cette consommation serait consacrée à des applications industrielles et 50 % à des applications domestiques.

7.1.4.1.1 Accumulateurs et piles

Le couple électrochimique nickel-cadmium est employé dans la fabrication de certains accumulateurs et piles à applications majoritairement industrielles.

La société française SAFT est un acteur majeur de ce marché. Elle emploie 4 000 personnes dans le monde, dont 2 000 en France réparties sur quatre sites. Son chiffre d'affaires global est d'environ 45 millions d'euros ; la moitié environ est réalisée en France. La production d'accumulateurs Ni-Cd pour l'industrie représente 50 % à 60 % de son activité (premier rang en Europe).

Le cadmium consommé par SAFT est principalement issu du recyclage : de France (SNAM) ou d'Europe (filiale suédoise de SAFT, société allemande de recyclage).

7.1.4.1.2 Pigments et stabilisants

Cet usage est en déclin compte tenu des dispositions de la directive 91/338/CEE.

L'usage de cadmium comme stabilisant du PVC a cessé dans les pays de l'Union européenne en mars 2001, conformément à l'engagement volontaire de l'industrie du PVC.

Le cadmium et ses composés sont employés comme pigments dans les couleurs pour artistes par encore 10 % environ de la profession (FIPEC).

7.1.4.2 Usages non intentionnels

Les phosphates contiennent parfois du cadmium (de 5 à 150 ppm), qui peut ainsi se retrouver comme impuretés dans les engrais phosphatés.

7.1.5 Rejets et présence dans l'environnement

Le bilan des rejets industriels en France (MEDD, 2003) recense l'ensemble des rejets de

cadmium supérieurs à 5 kg/an. Leur répartition en 2001 est détaillée dans le tableau suivant.

Tableau 24. Rejets industriels de cadmium

| Secteur industriel | Nombre d'établissements | Flux total (kg/an) | Flux moyen par établissement (kg/an) |
|-----------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| Sidérurgie et métallurgie | 10 | 3 339 | 334 |
| Industries extractives | 3 | 266 | 89 |
| Traitement de déchets | 5 | 210 | 42 |
| Chimie, parachimie, pétrole | 4 | 52 | 13 |
| Industries minérales | 1 | 35 | 35 |
| Bois, papier, carton | 2 | 19 | 9,5 |
| Divers | 1 | 15 | 15 |

Ces chiffres mettent en évidence une contribution importante du secteur de la sidérurgie et de la métallurgie. Notons qu'une des entreprises les plus polluantes de ce secteur est aujourd'hui fermée et que son site fera l'objet d'une dépollution.

Remarque : Selon les informations communiquées par un professionnel du secteur, la production de ciment n'engendre pas de rejets de cadmium comme il apparaît dans le bilan détaillé. En effet l'eau consommée n'entre jamais au contact de la matière.

Un inventaire des rejets de micropolluants dans la région Rhône-Alpes (DRIRE, 2001) fait également ressortir le secteur du textile parmi les sources de cadmium.

Tableau 25. Rejets de cadmium en région Rhône-Alpes

| Secteur industriel | Nombre d'établissements (1998) | Flux total en 1993 (kg/an) | Flux total en 1998 (kg/an) | Flux moyen par établissement en 1998 |
|-------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| Chimie-pétrochimie | 47 | 437 | 56 | 1,2 |
| Traitement de déchets, régénération de solvants | 5 | 61 | 52 | 10,4 |
| Traitement de surface | 54 | - | 27 | 0,5 |
| Stations d'épuration | 4 | - | - | - |
| Peintures | 8 | 0,12 | 0,75 | 0,09 |
| Plastiques | 6 | - | - | - |
| Textile | 26 | - | 5,4 | 0,2 |
| Tanneries | 3 | - | - | - |
| Travail des métaux | 15 | 2,2 | 7,3 | 0,5 |

7.1.5.1 Rejets lors de phases de production

Dans le domaine du recyclage, les teneurs en cadmium en sortie de station d'épuration sont voisines de 0,1-0,2 mg/l.

Les rejets de cadmium liés au traitement du zinc sont considérés comme une source majeure de cadmium dans les eaux de surface (Royal Haskoning, 2003).

7.1.5.2 Rejets lors d'utilisation de produits

Relativement à l'ensemble des émissaires, la plupart des activités industrielles consommatrices de cadmium sont des sources majeures, ou du moins significatives, de ce polluant dans les eaux de surface : fabrication de batteries, d'alliages, de pigments, de stabilisants, d'engrais phosphatés, sidérurgie, traitement de surface (Royal Haskoning, 2003). La papeterie et la verrerie constituent des sources de moindre importance.

7.1.5.3 Apports indirects

Les dépôts à partir de l'atmosphère, les activités agricoles (dont l'usage d'engrais phosphatés) ainsi que le transport et les infrastructures de transport représentent des sources diffuses de cadmium dans les eaux. Le labourage conduit notamment à une libération de ce polluant.

*Tableau 26. Importance des différentes voies d'apport de cadmium dans le Rhin
(Source : IKSR, CIPR, ICBR, inventaire 2000)*

| Nature des émissions | Émissions (kg/an) |
|-------------------------------------|----------------------------------------|
| Ponctuelles (2000) | |
| Suisse, France, Allemagne, Pays-Bas | < 1672 kg/an |
| France | 473 kg/an |
| Diffuses (2000) | |
| Suisse, France, Allemagne, Pays-Bas | 6 350 kg/an |
| France | 713 kg/an se répartissant comme suit : |
| | - effluents de ferme : 2,2 % |
| | - érosion : 7,6 % |
| | - ruissellement de surface : 1,1 % |
| | - drainage : 42,6 % |
| | - retombées atmosphériques : 10,5 % |
| | - égouts : 35,9 % |

7.1.5.4 Pollutions historiques – Mesures environnementales

Tableau 27. Contamination des eaux superficielles

| Localisation | Contamination (mg/l) | Référence |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Bassin Adour-Garonne | Tendance à la baisse à partir de 1994 (sauf dans le Lot, activité de traitement métallurgique) | Agence de l'eau Adour-Garonne (1992-1996) |
| Bassin Rhône Méditerranée – Corse | Cadmium détecté sur plus de 50 % des stations de surveillance de la qualité de l'eau | Agence de l'eau Rhône Méditerranée – Corse |

Tableau 28. Contamination des sédiments

| Localisation | Contamination (mg/kg) | Référence |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Bassin Adour-Garonne | 0-0,3 | Agence de l'eau Adour-Garonne |
| Bassin Artois-Picardie | Concentrations variables selon les cours d'eau. Comprises entre 0,1 et 10 mg/kg dans la plupart des cas. Localement très élevées (10 ou 100 fois plus grandes). | Agence de l'eau Artois Picardie (1991-1996) |
| Rhin | < 3 en 2000 sur l'ensemble des stations. Voisine de 0,5 sur la station alsacienne. (Objectif de référence : 1 mg/kg). | Commission du Rhin, 1990-2000 |
| Baie de la Seine | | IFREMER, RNO, 1995 |
| - Partie Ouest | 0,1-0,66 | |
| - Partie Est | 0,1-0,46 | |

7.2 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

7.2.1 Techniques de traitement dans les effluents industriels

Dans les eaux usées, le taux d'élimination du cadmium et de ses composés sous influence de la coagulation est de 98 % (BREF Traitement des eaux).

7.2.2 Produits de substitution

7.2.2.1 Accumulateurs et piles nickel-cadmium

Dans le domaine grand public (secteur des « portables »), le couple nickel-cadmium a déjà été remplacé par différentes technologies adaptées aux petits appareils légers (technologies autour du lithium et du nickel, par exemple le NiMH, nickel métal hydrure utilisé pour les téléphones).

En revanche, ces produits ne remplissent pas les cahiers des charges associés aux utilisations industrielles. Dans de multiples applications particulièrement exigeantes sur la durée de vie du produit et sur sa résistance aux hautes températures (aviation, métro, chemin de fer), le couple électrochimique nickel-cadmium est le seul viable d'un point de vue technique et économique.

7.2.2.2 Pigments

Il n'existe pas de substitut du cadmium et de ses composés en monopigmentaire (FIPEC). L'interdiction de ces substances induirait la disparition de certaines teintes qui seraient remplacées par des imitations moins bonnes pour les artistes (FIPEC).

7.3 DOCUMENTATION DES ASPECTS ECONOMIQUES

Les données à ce sujet n'ont pas encore été collectées à ce stade de l'étude.

7.4 REFERENCES

7.4.1 Bibliographie

Risk Assessment Report (EU RAR). 2003. Cadmium metal/Cadmium oxyde. Final draft, July 2003.

Ministère de l'Écologie et du Développement Durable. 2003. Principaux rejets industriels en France. Bilan de l'année 2001.

Miquel. 2001. Effet des métaux lourds sur l'Environnement et la Santé. Office parlementaire d'évaluation des choix technologiques et scientifiques.

Natural Resources Canada. Cadmium.

Royal Haskoning. 2003. Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD. Cadmium. Final version.

Royal Haskoning. 2003. Source screening of priority substances under the WFD. Results for cadmium.

Société Française de Chimie. Cadmium (www.sfc.fr/Données/metaux/cd/texcd.htm)

The National Center for Business and Sustainability. 2001. Hazardous chemicals.

7.4.2 Liste des entreprises et organismes contactés

Alliance Métal

ASCOMETAL

Association Métaux santé environnement

Cezus Chimie

EUROBAT

Fédération des industries de peintures, encres et colles (FIPEC)

Grande-Paroisse

Groupe Protec

LAFARGE Aluminates

OCTAM

SAFT

TFL

TS1.

8. HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES, HAP (FICHE PROVISOIRE)

8.1 SITUATION PRESENTE

8.1.1 Définition et caractéristiques principales

La famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques, ou HAP, comprend de nombreux composés différents.

Tableau 29. Noms, formules et numéros CAS des différents HAP

| Nom de la substance | Formule chimique | Numéro CAS |
|-------------------------|---------------------------------|------------|
| Naphtalène | C ₁₀ H ₈ | 91-20-3 |
| Anthracène | C ₁₄ H ₁₀ | 120-12-7 |
| Benzo[k]fluoranthène | C ₂₀ H ₁₂ | 207-08-9 |
| Benzo[a]pyrène | C ₂₀ H ₁₂ | 50-32-8 |
| Indéno[1,2,3-c,d]pyrène | C ₂₂ H ₁₂ | 193-39-5 |
| Fluoranthène | C ₁₆ H ₁₀ | 206-44-0 |
| Benzo[b]fluoranthène | C ₂₀ H ₁₂ | 205-99-2 |
| Benzo[g,h,i]pérylène | C ₂₂ H ₁₂ | 191-24-2 |

8.1.2 Réglementation

De nombreux textes réglementaires concernent les HAP :

- La directive 96/61/CE (directive IPPC)⁸⁸, la directive 2000/76/CE sur l'incinération des déchets⁸⁹ et la directive 1999/31/CE sur la mise en décharge⁹⁰ contrôlent toutes indirectement les émissions de HAP.
- La directive 94/60/CE⁹¹ inclut des valeurs limites pour la concentration de benzo(a)pyrène dans la créosote (500 ppm au maximum et 50 ppm pour quelques types de produits) et le coal tar.
- La directive 98/8/CE (directive biocide)⁹² prescrit une évaluation de la préservation du

⁸⁸ Directive 96/61/CE du Conseil du 24 septembre 1996 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution.

⁸⁹ Directive 2000/76/CE du Parlement européen et du Conseil du 4 décembre 2000 sur l'incinération des déchets.

⁹⁰ Directive 1999/31/CE du Conseil du 26 avril 1999 concernant la mise en décharge des déchets.

⁹¹ Directive 94/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 20 décembre 1994 portant quatorzième modification de la directive 76/769/CEE concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses.

⁹² Directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998 concernant la mise sur le

bois.

- La directive 98/83/CE⁹³ a fixé des valeurs limites dans l'eau potable pour le benzo(a)pyrène et les HAP totaux.
- Le Protocole sur les polluants organiques persistants de l'UNECE requiert de ses signataires qu'ils réduisent leurs émissions de plusieurs HAP (benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)-fluoranthène et indéno(1,2,3-c,d)pyrène).
- Le Comité européen de normalisation (CEN) a établi des normes d'émission pour les installations domestiques de combustion de combustibles solides (poêles, cheminées, inserts, etc.). Ces normes devraient être des standards volontaires à partir de 2001.
- Les HAP sont inclus dans l'annexe 2 de la stratégie OSPAR concernant les substances dangereuses.

8.1.3 Production

8.1.3.1 Naphtalène

En France, un site produit du naphtalène, environ 15 000 tonnes par an. On compte neuf autres sites de production en Europe.⁹⁴

8.1.3.2 Anthracène

L'anthracène est un sous-produit de la distillation du coal tar. La production d'anthracène en Europe a beaucoup diminué depuis la fin des années 1980. Elle est ainsi passée de plus de 7 000 tonnes par an en 1987 à 550 tonnes en 1999.⁹⁵

8.1.4 Utilisations

Les HAP sont utilisés comme biocides dans le goudron, la créosote et d'autres produits similaires utilisés pour protéger et préserver des matériaux (bois notamment). Des composés HAP sont également inclus dans l'asphalte (OSPAR 2001).⁹⁶

Certains HAP sont utilisés comme intermédiaires : le naphtalène, l'acénaphthène, l'anthracène, le fluorène, le fluoranthène, le phénanthrène et le pyrène. Ils sont utilisés dans des polymères, des teintures, des pigments, des surfactants, des dispersants, des agents tannants, des solvants, des résines insecticides et des ramollissants de caoutchouc (IPCS, 1998).⁹⁷

marché des produits biocides.

⁹³ Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

⁹⁴ Source: Rutgers Chemicals AG. 2002. Cité dans : Royal Haskoning. 2003. Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD, PAH, Final version. Royal Haskoning.

⁹⁵ Corden, C. 2000. Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive. Risk & Policy Analysts Limited, Prepared for European Commission, Directorate-General Environment.

⁹⁶ OSPAR Commission. 2001. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). OSPAR Commission, OSPAR Priority Substances Series.

⁹⁷ Royal Haskoning. 2003. Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD, PAH, Final version. Royal Haskoning.

La créosote peut contenir jusqu'à 85 % de HAP. Entre 20 et 40 % du poids total peut être attribué aux 16 HAP définis comme polluants prioritaires par l'EPA. Les niveaux de benzo[a]pyrène sont de l'ordre de quelques centaines de ppm.⁹⁸ En Europe, les quantités de HAP utilisés pour produire de la créosote sont de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de tonnes par an (40 000 tonnes en 1999 d'après EU RAR, 2000 ; 17 000 tonnes/an de phénanthrène et de naphthalène, soit environ 27 200 tonnes pour le total des HAP, d'après l'International Programme on Chemical Safety, 1998).⁹⁹

Divers types de substances peuvent contenir de l'anthracène. Des huiles et des pâtes à base d'anthracène peuvent ainsi servir d'intermédiaire chimique, d'agent de préservation du bois ou de solvant. Tous ces usages peuvent représenter en Europe plus d'un million de tonnes par an (European Chemicals Bureau, 2000).¹⁰⁰

D'après l'agence de l'environnement d'Angleterre et du Pays de Galles (1999), l'utilisation totale de naphthalène en Europe s'élevait à plus de 150 000 tonnes par an à la fin des années 1990. Les usages sont variés : sous forme d'anhydride phtalique (40 000 tonnes), comme colorant (46 000 tonnes), pour préserver le bois, dans la créosote (10 000 tonnes), etc.¹⁰¹

8.1.5 Rejets et présence dans l'environnement

8.1.5.1 Voies de rejet

D'après la commission OSPAR (2001), les émissions de HAP proviennent d'une grande diversité de sources. Bien que les sources présentant la plus grande importance varient selon les pays, les principales sources diffuses d'apports à la mer sont les suivantes :

- produits de préservation du bois (bois traité à la créosote) ;
- combustion incomplète de combustibles fossiles et de biomasse dans les installations fixes (en particulier les installations petites ou anciennes, dont les fours à usage ménager) et les véhicules automobiles ;
- technique Söderberg dans l'industrie de l'aluminium de première fusion et les revêtements de coques des navires (au moins dans certaines régions).

On peut citer d'autres sources comme les matériaux de dragage, les rejets des installations offshore, la navigation et les déversements d'hydrocarbures (surtout pétrole brut).¹⁰²

En France, d'après le CITEPA, les rejets atmosphériques de HAP sont causés essentiellement par le secteur résidentiel et tertiaire (92 % des émissions nationales en

⁹⁸ Royal Haskoning. 2003. Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD, PAH, Final version. Royal Haskoning.

⁹⁹ Royal Haskoning. 2003. Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD, PAH, Final version. Royal Haskoning.

¹⁰⁰ Corden, C. 2000. Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive. Risk & Policy Analysts Limited, Prepared for European Commission, Directorate-General Environment.

¹⁰¹ Corden, C. 2000. Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive. Risk & Policy Analysts Limited, Prepared for European Commission, Directorate-General Environment.

¹⁰² OSPAR Commission. 2001. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). OSPAR Commission, OSPAR Priority Substances Series.

1999) et, dans une moindre mesure, par le transport routier, l'agriculture et l'industrie manufacturière.

*Tableau 30. Rejets atmosphériques de HAP en France (en tonnes)
(Source : CITEPA / CORALIE / format SECTEN¹⁰³)*

| | 1990 | 1999 |
|----------------------------------|--------------|--------------|
| Transformation énergie | 2,5 | 1,3 |
| Industrie manufacturière | 2,9 | 17,3 |
| Résidentiel / tertiaire | 1 854 | 1 741 |
| Agriculture/sylviculture | 48,7 | 28,6 |
| Transport routier | 105,8 | 103,9 |
| Autres transports ¹⁰⁴ | 1,1 | 1,1 |
| Autres | 15,5 | 3,4 |
| Total | 2 054 | 1 896 |

8.1.5.2 Présence dans l'environnement

D'après l'agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, les HAP sont la principale source de déclassement des cours d'eau sur le bassin.

8.2 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

Une étude menée dans la région du Rhin en France a montré que le contrôle des polluants organiques des sources ponctuelles a été efficace pour réduire les niveaux de concentration : entre 1985 et 1996, la pollution en HAP et en polychlorobiphényles (PCB) a diminué de plus de 90 % (Thornton et al., 2001).¹⁰⁵

8.3 DOCUMENTATION DES ASPECTS ECONOMIQUES

Les données à ce sujet n'ont pas encore été collectées à ce stade de l'étude.

8.4 REFERENCES

Fontelle, JP et al. 2001. Inventaire des émissions dans l'air en France (format SECTEN). CITEPA.

¹⁰³ Fontelle, JP et al. 2001. Inventaire des émissions dans l'air en France (format SECTEN). CITEPA.

¹⁰⁴ Selon les définitions de la CEE-NU : les émissions répertoriées hors total ne sont pas incluses, à savoir les émissions maritimes internationales et le trafic aérien au-dessus de 1000 m.

¹⁰⁵ Royal Haskoning. 2003. Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD, PAH, Final version. Royal Haskoning.

Corden, C. 2000. Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive. Risk & Policy Analysts Limited, Prepared for European Commission, Directorate-General Environment.

OSPAR Commission. 2001. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). OSPAR Commission, OSPAR Priority Substances Series.

Royal Haskoning. 2003. Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD, PAH, Final version. Royal Haskoning.

9. PENTABROMODIPHENYLETHERS, PBDE (FICHE PROVISOIRE)

9.1 SITUATION PRESENTE

9.1.1 Définition et caractéristiques principales

9.1.1.1 Les pentabromodiphényléthers

Les pentabromodiphényléthers (CAS 32534-81-9) recouvrent un très grand nombre d'isomères différents, de formule $C_{12}H_5Br_5O$.

Leur formule développée est du type suivant :

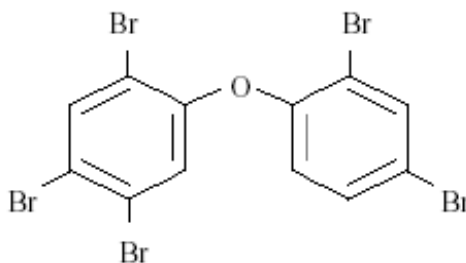


Figure 4. Formule des pentabromodiphényléthers

9.1.1.2 Autres polybromodiphényléthers

Les pentabromodiphényléthers sont souvent désignés par l'abréviation PBDE. Il faut faire attention au fait que cette même abréviation désigne souvent également le terme *polybromodiphényléthers*, qui est la famille dans laquelle figurent les pentabromodiphényléthers et d'autres molécules comme les octabromodiphényléthers ou les décabromodiphényléthers.

Sous la forme commerciale utilisée en dehors des laboratoires, les polyBDE ou PBDE sont en fait, sous ce nom, un mélange de différents isomères de pentabromodiphényléthers et d'autres polybromodiphényléthers (dont les tétra, octo et déca PBDE). Les polybromodiphényléthers autres que le pentaBDE peuvent couramment représenter plus de 30 % du poids du produit commercial.

D'autres polybromodiphényléthers que les pentaBDE comme les octobromodiphényléthers et les décabromodiphényléthers peuvent aussi être spécifiquement utilisés comme retardateurs de flamme. Leur forme commerciale ne contient que très peu de pentaBDE (JRC, 2003 ; Rahman, 2001).

En revanche, les pentaBDE pourraient être un sous-produit de dégradation d'autres polyBDE (comme les hexa, hepta, nona, octo et décaPBDE) dans l'environnement (Rahman, 2001). Les solutions d'octoPBDE et de décaPBDE pourraient donc être une source indirecte de la présence de pentaPBDE dans les ressources en eau. À noter également que d'autres composés (notamment les heptaPBDE, d'après JRC, 2003) sont très présents dans les solutions commerciales d'octoPBDE, ce qui renforce les craintes d'une production indirecte de pentaBDE via l'emploi de solutions commerciales

d'octoPBDE.

Dans cette étude, nous considérerons uniquement la question de l'emploi et de la substitution des pentaBDE, qui est séparable de la question de l'emploi et de la substitution des octo et décaBDE, en donnant quelques informations sur l'emploi des octo et décaBDE.

Des études complémentaires seraient nécessaires pour évaluer l'enjeu économique associé à l'interdiction récente des octoBDE et à l'interdiction possible dans le futur des décaBDE.

9.1.2 Réglementation

La directive 2003/11/CE¹⁰⁶ a interdit la mise sur le marché et l'emploi des pentaBDE et octoBDE dans des solutions à des concentrations supérieures à 0,1 % en masse, ainsi que la mise sur le marché d'articles si eux-mêmes ou des parties d'eux-mêmes agissant comme des retardateurs de flamme contiennent plus de 0,1 % en masse de pentaBDE ou d'octaBDE. Ces dispositions sont applicables à compter du 14 août 2004. On peut donc penser qu'en 2015 elles auront pleinement produit leurs effets.

Une interdiction analogue est à l'étude pour les décaBDE.

9.1.3 Production et vente

9.1.3.1 Production en France

Les pentaBDE ne sont produits ni France, ni dans l'Union européenne.

9.1.3.2 Importations, exportations et distribution en France

Tous les pentaBDE consommés en France sont importés. Les chiffres sur l'utilisation de ces produits résultent d'estimations sur des données anciennes et sont donc incertains. La consommation de pentaBDE dans l'Union européenne est estimée à 1 100 t/an dans (JRC, 2001) et à 125 t/an dans (OSPAR, 2001).

9.1.4 Utilisations

9.1.4.1 Utilisation des pentaBDE

9.1.4.1.1 Production des polyuréthanes

Actuellement, les pentaBDE seraient uniquement utilisés comme l'un des constituants principaux d'additifs retardateurs de flamme pour polyuréthanes.

Dans le passé, ils ont été utilisés dans d'autres matières plastiques (résines phénoliques, PVC, polyesters insaturés, caoutchoucs), ainsi que dans des peintures et dans l'industrie textile, mais plusieurs sources signalent que ces usages auraient été abandonnés (Union européenne, Rahman).

Les polyuréthanes sont des matières plastiques obtenues par réaction d'addition de

¹⁰⁶ Directive 2003/11/CE du Parlement européen et du Conseil du 6 février 2003 portant vingt-quatrième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil relative à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (pentabromodiphényléther, octabromodiphényléther).

polyisocyanates sur des polyols. Ils constituent une famille très vaste de produits, aux applications très variées. On distinguera notamment :

- les polyuréthanes thermoplastiques, qui sont utilisés pour fabriquer des pièces rigides qui sont ensuite utilisées dans le matériel sportif, certains matériels médicaux, pare-chocs, roues, joints d'étanchéité, etc. ;
- les mousses rigides de polyuréthanes, utilisées principalement dans les domaines suivants : mousses isolantes (construction, réfrigérateurs, conduites), semelles, coques d'appareils bureautique, sièges de bureau ;
- les mousses souples de polyuréthanes, utilisées principalement dans les domaines suivants : rembourrage de siège et matelas, capitonnage ;
- d'autres produits : liants liquides, peintures, vernis, etc.

Les mousses sont plus facilement inflammables que les thermoplastiques (et même pour certaines auto-inflammables) et sont donc a priori plus concernées par l'emploi de retardateurs de flamme.

Les pentaBDE sont a priori exclusivement utilisés pour la fabrication de mousses souples de polyuréthane. Cependant, le syndicat national des plastiques alvéolaires, qui regroupe les principaux fabricants de mousses souples en France, nous a indiqué que les pentaBDE ne sont plus utilisés.

9.1.4.1.2 Autres usages

Aucun autre usage n'a pu être identifié à ce stade de l'étude.

9.1.5 Utilisation des octoPBDE et décaPBDE

Les informations n'ont pas été collectées à ce stade de l'étude.

9.1.6 Rejets et présence dans l'environnement

9.1.6.1 Rejets lors de phases de production

Sans objet en France.

9.1.6.2 Rejets lors d'utilisation de produits

Les PBDE ont été manifestement très rarement mesurés dans des rejets ou dans l'environnement en France.

Dans le récent inventaire des substances polluantes dans les rejets des établissements de la région Champagne-Ardenne, un flux très faible a été détecté dans un seul établissement industriel, travaillant dans le domaine de la métallurgie.

9.1.6.3 Apports indirects

Des pentaBDE, ainsi que d'autres PBDE, pourraient être d'origine naturelle en milieu marin (Rahman, 2001).

9.2 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

9.2.1 Techniques de traitement dans les effluents industriels

Informations non obtenues jusqu'à présent.

9.2.2 Produits de substitution

D'une façon générale, les retardateurs de flamme bromés sont, à des degrés divers, en voie de substitution. Cependant, il est probable qu'ils continueront pour certains d'entre eux et pour certaines applications à être utilisés encore longtemps, notamment en raison de leurs ratios prix/performances (Troitzsch, 2002).

9.2.2.1 Substitution des pentaBDE

Pour les mousses de polyuréthanes notamment, plusieurs sociétés ont récemment introduit des retardateurs de flamme non bromés mais nous ne savons pas s'ils viennent en remplacement des pentaBDE.

D'après l'OSPAR, des substituts possibles aux retardateurs de flamme bromés sont :

- pour les mousses de polyuréthanes souples, des esters de phosphates chlorés, ainsi que des polyols phosphorés ou des polyphosphates ammonium encapsulés dans des composés mélaminés ;
- pour les mousses de polyuréthanes rigides, des polyphosphates d'ammonium, du phosphore rouge.

Il n'est pas précisé s'ils viennent en remplacement des pentaPBDE, des polyBDE ou d'autres produits bromés.

9.3 DOCUMENTATION DES ASPECTS ECONOMIQUES

Informations non obtenues jusqu'à présent.

9.4 REFERENCES

- JRC. 2001. European Union Risk Assessment Report, Diphenylether, Pentabromo deriv.
- JRC. 2003. European Union Risk Assessment Report, Diphenylether, Octabromo deriv.
- OSPAR Commission. 2001. Certain Polybrominated flame retardants – Polybrominated diphenylethers, Polybrominated biphényles, Hexabromo Cyclododecane.
- Rahman et al. 2001. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *The Science of the Total Environment*, **275** (2001) pp. 1-17.
- RPA. 2000. Socio-economic impacts of the identification of priority hazardous substances under the water framework directive.
- Troitzsch, J. 2002. Flame retardants, trends and innovation. *KU Kunststoffe plast europe*, vol. **92**, pp. 18-20.

10. TRIBUTYLETAIN, TBT (FICHE PROVISoire)

10.1 SITUATION PRESENTE

10.1.1 Définition et caractéristiques principales

Le tributylétain (TBT) et ses composés (numéro CAS : 688-73-3 ; numéro CAS du tributylétain-cation : 36643-28-4) appartiennent à la famille des produits organostanniques. Ils ont pour formule chimique $(n-C_4H_9)_3Sn-X$ où X est un anion ou un groupement anionique de charge unitaire.

Les principaux dérivés du tributylétain à usage industriel sont l'oxyde de tributylétain (TBTO), le benzoate de tributylétain (TBTB), le linoléate de tributylétain (TBTL), le méthacrylate de tributylétain (TBTM), le fluorure de tributylétain (TBTF), le chlorure de tributylétain (TBTCl), le phosphate de tributylétain et le naphatéate de tributylétain (TBTN).

Dans l'eau de mer, le TBT se trouve à l'état dissous sous forme d'hydroxydes de carbonates ou de chlorures. Il a peu d'affinité pour la phase particulaire : 5 % seulement du TBT est associé aux matières en suspension. Les cinétiques d'adsorption sur les sédiments sont lentes et les taux de désorption non significatifs. En conséquence les échanges entre sédiments et eaux interstitielles sont très limités et la fraction susceptible d'être désorbée par agitation des sédiments est inférieure à 1 %. Le TBT est dégradable dans les eaux par action microbiologique et photolytique. Sa durée de vie mesurée dans des conditions expérimentales va de quelques jours à quelques semaines alors que dans les sédiments il est beaucoup plus stable et peut persister pendant plusieurs années (IFREMER).

Dans les eaux de lacs ou rivières, les caractéristiques du TBT, telles qu'elles sont mentionnées dans la littérature (Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2001) sont sensiblement différentes : le TBT serait fortement adsorbé par les solides en suspension, provoquant de nombreuses contaminations des sédiments de rivières et de lacs. De fait, les concentrations de TBT mesurées dans les sédiments peuvent être jusqu'à 1 000 fois plus importantes (de l'ordre du mg/kg) que les concentrations de TBT mesurées dans la colonne d'eau (de l'ordre du µg/l). En eau douce, le temps de demi-vie du TBT est compris entre 360 et 775 jours dans les sédiments de surface ; il est de l'ordre de la dizaine d'années dans des conditions d'anaérobiose.

Les produits de dégradation du tributylétain sont le dibutylétain (DBT) et le monobutylétain (MBT). Ces deux substances sont elles aussi toxiques mais leur toxicité est moindre que celle du TBT.

10.1.2 Réglementation

La famille des composés organostanniques figure dans la liste des substances recensées pour une action prioritaire, dans l'annexe 2 de la stratégie de l'OSPAR.¹⁰⁷

¹⁰⁷ OSPAR Strategy with regard to Hazardous Substances, Annex 2 : List of Chemicals for Priority Action. Ref 1998-16.

10.1.2.1 Restrictions d'usage

L'usage de peintures marines antisalissures contenant du tributylétain actif est interdit par la réglementation.

10.1.2.2 Réglementation internationale

La convention internationale sur les systèmes antisalissures (convention AFS) adoptée le 5 octobre 2001 par l'Organisation maritime internationale (OMI) prévoit :

- l'interdiction d'application de composés organostanniques sur tous les navires, à partir du 1^{er} janvier 2003 ;
- l'élimination des composés organostanniques de tous les navires, à partir du 1^{er} janvier 2008 (à moins qu'un revêtement formant barrière empêche ces composés de s'échapper du système antisalissures non conforme sous-jacent).

Cette convention entrera en vigueur 12 mois après que 25 États représentant 25 % du tonnage mondial de la marine marchande l'aient signée. Sept États étaient signataires au 31 janvier 2004 (près de 9 % du tonnage mondial).

10.1.2.3 Réglementation européenne

- Le règlement n° 782/2003¹⁰⁸ interdit, à compter du 1^{er} juillet 2003, l'application ou la réapplication de revêtements contenant du tributylétain actif sur tous les navires autorisés à battre pavillon d'un État membre, et impose, à compter du 1^{er} juillet 2008, l'élimination de ces composés (sauf si un revêtement formant barrière empêche la fuite). Pour les navires battant pavillon d'un État tiers, l'application des dispositions de ce règlement devrait être suspendue jusqu'à l'entrée en vigueur de la convention AFS. Elle ne devrait pas non plus concerner les navires de guerre ou les autres navires d'État.
- La directive 2002/62/CE¹⁰⁹ interdit :
 - de mettre sur le marché les composés organostanniques comme substances et composants de préparation destinés à être utilisés en tant que biocides dans des peintures à composants non liés chimiquement ;
 - de mettre sur le marché ou d'utiliser les composés organostanniques comme substances et composants de préparation faisant fonction de biocides dans des produits antisalissures, sur les navires de toute longueur, les appareillages de pisciculture et conchyliculture, les appareillages totalement ou partiellement immergés.

10.1.2.4 Réglementation française

- Le décret n° 2003-879¹¹⁰, relatif aux paraffines chlorées à chaîne courte et aux

¹⁰⁸ Règlement n° 782/2003 du Parlement européen et du Conseil du 14 avril 2003 interdisant les composés organostanniques sur les navires.

¹⁰⁹ Directive 2002/62/CE du 9 juillet 2002 portant neuvième adaptation au progrès technique de l'annexe I de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses.

¹¹⁰ Décret n° 2003-879 du 8 septembre 2003 relatif aux paraffines chlorées à chaîne courte et aux composés organostanniques et modifiant le décret n°92-1074 du 2 octobre 1992 relatif à la mise sur le marché, à l'utilisation et à l'élimination de certaines substances et préparations dangereuses.

composés organostanniques, interdit :

- de mettre sur le marché les composés organostanniques comme substances et composants de préparation destinés à être utilisés en tant que biocides dans des peintures à composants non liés chimiquement ;
- de mettre sur le marché ou d'utiliser les composés organostanniques comme substances et composants de préparation faisant fonction de biocides dans des produits antisalissures.

Tous les navires sont concernés par ce décret sauf les navires de guerre ou navires auxiliaires de la Marine nationale.

Notons que la Marine nationale s'est engagée dans une démarche volontariste de diminution des apports en TBT et qu'en décembre 1994, elle a décidé de ne plus appliquer de peintures au tributylétain sur ses bâtiments de port et de rade (source : site du ministère de la Défense).

10.1.2.5 Valeurs limites de rejet

L'arrêté du 2 février 1998, dit 'arrêté intégré'¹¹¹ fixe pour le TBTO une valeur limite de concentration dans les rejets (rejet en sortie d'atelier ou rejet final) : 0,05 mg/l si le rejet dépasse 0,5 g/j.

10.1.3 Production et vente

10.1.3.1 Production en France

Aucun producteur de tributylétain n'a été identifié en France. Le premier producteur mondial de ce produit est une société allemande.

10.1.3.2 Importations, exportations et distribution en France

Aucune donnée quantitative n'a pu être obtenue.

10.1.3.3 Évolution du marché

La France a été le premier pays au monde à réglementer l'usage du TBT (restrictions imposées dès 1981) à la suite d'une pollution de grande ampleur observée dans le bassin d'Arcachon. La réglementation toujours plus contraignante a entraîné la baisse du marché français du tributylétain. Si les informations recueillies ne permettent pas d'évaluer le marché actuel, on peut supposer qu'il est considérablement réduit. En effet, les parts de TBT utilisées dans les peintures antisalissures et dans les produits de traitement du bois étaient estimées à 70 % et 20 % à la fin des années 1980 (Royal Haskoning, 2003). Or ces deux usages ont maintenant disparu en France.

¹¹¹ Arrêté du 2 février 1998 relatif au prélèvement et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumise à autorisation

10.1.4 Utilisations

10.1.4.1 Usages passés ou quasi obsolètes

À cause de la réglementation, ou par décision des producteurs, le tributylétain n'entre plus dans la composition :

- Des peintures marines antisalissures.
Pendant longtemps, le TBT a servi à protéger les carènes des salissures biologiques. Étaient entre autres utilisés le TBTF ou le TBTO. Aujourd'hui, tous les grands producteurs de peintures marines (qui se partagent la quasi-totalité du marché) ont éliminé le TBT de leurs produits. Les derniers produits au TBT ont été vendus en petite quantité jusqu'à la fin de l'année 2002. Selon un grand producteur, certains petits fabricants pourraient encore faire usage de cette substance mais à la connaissance de la FIPEC, les produits au TBT ont disparu du marché. Notons que la nature des produits appliqués sur les petits navires de plaisance (qui appartiennent à des particuliers) est plus difficilement contrôlable. Néanmoins, à compter du 1^{er} janvier 2008, et conformément aux dispositions réglementaires françaises et internationales, plus aucune peinture antisalissure ne devra contenir du TBT.
- Des produits de préservation du bois.
Le TBTO et le TBTN étaient utilisés jusqu'au début des années 1990 dans les produits de préservation du bois. Depuis au moins huit ans, le tributylétain a totalement disparu de ces produits, qu'il s'agisse de produits certifiés (CTBP+) ou non certifiés.

Aucune des entreprises contactées dans le domaine des détergents ou des éponges n'emploie de tributylétain comme agent désinfectant et biocide.

10.1.4.2 Autres usages

Le tributylétain pourrait servir (Université de Pau, 2001) :

- comme produit anti-moisissure dans l'industrie du papier, du cuir et du textile, et dans les circuits de refroidissement ;
- comme désinfectant et biocide dans les tours de réfrigération et les centrales électriques ;
- comme répulsif pour rongeurs ;
- comme anti-parasitaire dans la brasserie et la maçonnerie.

Les contacts pris dans ces domaines n'ont pas permis de confirmer ou d'infirmer ces informations. L'emploi de TBT, s'il est avéré, ne concerne vraisemblablement qu'un nombre limité d'entreprises.

Le TBT peut être également utilisé comme catalyseur (donc en très faibles quantités) dans la fabrication de produits chimiques pour le cuir (polyuréthane, polyacrylate) et se retrouver à l'état de traces dans ces produits.

La campagne de mesure dans les eaux du bassin Adour-Garonne a révélé une augmentation locale et ponctuelle (dans le temps) des concentrations de TBT (> 10 ng/l) à proximité de stations d'épuration. En revanche, les tanneries ne contribuent pas significativement à ces teneurs. Un établissement du secteur du bois et de la pâte à papier semble accroître légèrement les concentrations de TBT.

Sur 115 établissements industriels de la région Champagne-Ardenne dont les rejets ont fait l'objet d'une surveillance (chimie, agroalimentaire, papeterie, métallurgie, traitement de surface, traitement des textiles, traitement des déchets, verrerie, autres), seul un site de

métallurgie (sur 29 sites) rejette du TBT.

10.1.5 Rejets et présence dans l'environnement

10.1.5.1 Rejets lors de phases de production

Il n'y a pas de tels rejets en France.

10.1.5.2 Rejets lors de l'utilisation de produits

Les données sont peu nombreuses. Le flux de TBT rejeté en Champagne-Ardenne par une entreprise de métallurgie est de 0,01 g/jour. Remarquons que des rejets de DBT ou de MBT, qui sont notamment des produits de dégradation du TBT, sont mesurés sur un site d'agroalimentaire, un site de métallurgie, un site de traitement et revêtement de surface, un site de traitement des textiles et deux sites de verrerie.

Tableau 31. Rejets industriels en Champagne-Ardenne

| | Flux total (g/j) | % par rapport au flux total de la région | Nombre d'établissements testés | Nombre d'établissements avec flux>0 | Flux moyen / établissement émetteur |
|-------------------------|-------------------|------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Métallurgie | TBT-cation : 0,01 | 100 | 29 | 1 | 0,01 |
| | DBT : 0,01 | 0,7 | | 1 | 0,01 |
| | MBT : 0,01 | 0,1 | | 1 | 0,01 |
| Agroalimentaire | DBT : 0,05 | 2,7 | 34 | 1 | 0,05 |
| Traitement de surface | DBT : 0,0047 | 0,2 | 17 | 1 | 0,0047 |
| | MBT : 0,0003 | 0,003 | | 1 | 0,0003 |
| Traitement des textiles | DBT : 1,87 | 96,4 | 13 | 1 | 1,87 |
| | MBT : 10,07 | 89,2 | | 1 | 10,07 |
| Verrerie / cristallerie | MBT : 0,07 | 10,7 | 4 | 2 | 0,035 |

10.1.5.3 Rejets pendant la période de service de produits au TBT

Si l'application de peintures au TBT actif est désormais interdite pour les navires battant pavillon d'un État membre, l'obligation d'éliminer totalement ce produit des navires (ou d'en empêcher la fuite par une couche étanche) ne prendra force en Europe et à l'étranger qu'à partir du 1^{er} janvier 2008. Jusqu'à cette date, des émissions de TBT dans les eaux côtières par des navires français ou étrangers sont encore possibles. À l'horizon 2015, elles devraient être nulles. La présence résiduelle de TBT sur les petits navires de plaisance pourrait être néanmoins plus difficile à contrôler.

Suite à la directive 2002/62/CE qui interdit l'application de préparations au TBT sur les appareillages immergés, l'aquaculture ne sera plus source de TBT à l'horizon 2015.

10.1.5.4 Pollutions historiques - Mesures environnementales

L'agitation de sédiments marins contaminés par du TBT peut restituer une petite quantité de ce polluant dans l'eau de mer. De la même manière, les sédiments d'eau douce constituent un réservoir de composés organostanniques qu'ils sont susceptibles de relarguer sous l'effet d'une perturbation.

Diverses campagnes de mesure effectuées ces dernières années offrent un bon aperçu de la contamination des sédiments marins ou d'eau douce en France.

Tableau 32. Mesures de TBT dans les sédiments des zones portuaires françaises

| Localisation | Tributylétain (ng.kg ⁻¹ de TBT, poids sec) | Référence IFREMER |
|-----------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------|
| Arcachon | | |
| Port | 53 - 152 | Saladin et al., 1994 |
| Baie | 8 - 37 | |
| Brest | | |
| Port | 840 - 21 300 | Michel et Averty, 1997 |
| Baie | 2 - 197 | |
| Étangs méditerranéens | | |
| Leucate | 0,7 - 14,4 | Michel, 1999 |
| Bages-Sigean-Ayrolles | 0,7 - 4,1 | |
| Thau | 3,4 - 127 | |
| Vic-Prévost-Maugio | 1,4 - 17,3 | |
| Vaccarès | < 0,7 - 0,7 | |

Dans le bassin d'Arcachon, l'interdiction des peintures au TBT pour les navires de moins de 25 mètres de long, émise en 1981, a considérablement amélioré la qualité du milieu marin.

Deux grandes campagnes de mesure à l'intérieur des terres ont révélé la présence de TBT dans les cours d'eau et leurs sédiments.

Tableau 33. Mesures de TBT dans les eaux de surface des bassins Adour-Garonne (2001) et Rhin-Meuse (1997)

| Localisation | Tributylétain (ng (Sn).l) | Référence |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Bassin Adour | 0,2±0,1 – 61±9 | Université de Pau (LCA), CNRS, agence de l'eau Adour- Garonne, 2001 |
| Bassin côtier | 0,16±0,05 – 27,4±0,1 | Idem |
| Bassin Charente | 1,4±0,1 – 4,3±0,6 | Idem |
| Bassin Garonne | 0,29±0,07 – 31,5±1,13 | Idem |
| Bassin Tarn-Aveyron | 0,47±0,11 – 4,8±0,2 | Idem |
| Bassin Rhin-Meuse | 20 Pics en juillet et août, peut-être dus au dragage : 65 | Université de Pau (LCA), agence de l'eau Rhin-Meuse, 1997 |

*Tableau 34. Mesures de TBT dans les sédiments
dans les bassins Adour-Garonne (2001) et Rhin-Meuse (1997)*

| Localisation | Tributylétain ($\mu\text{g (Sn).kg}^{-1}$) | Référence |
|---------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Bassin Adour | 1,3 \pm 0,1 – 3,6 \pm 0,5 | Université de Pau (LCA), CNRS, agence de l'eau Adour-Garonne, 2001 |
| Bassin côtier | 3,2 \pm 0,2 – 5,7 \pm 0,1 | Idem |
| Bassin Charente | 1,4 \pm 0,1 – 4,3 \pm 0,6 | Idem |
| Bassin Garonne | 0,64 \pm 0,03 – 13,7 \pm 0,1 | Idem |
| Bassin Tarn-Aveyron | 5,3 \pm 0,09 – 89 \pm 9 | Idem |
| Bassin Rhin-Meuse | 10 | Université de Pau (LCA), agence de l'eau Rhin-Meuse, 1997 |

10.2 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

10.2.1 Techniques de traitement dans les effluents industriels

Dans les eaux usées, le taux d'élimination du TBT et de ses composés sous influence de la coagulation est supérieur à 90 % (BREF Traitement des eaux).

10.2.2 Produits de substitution

10.2.2.1 Peintures antisalissures

Les premières interdictions d'usage, imposées dès 1981, ont joué un rôle moteur dans la recherche de substituts efficaces, respectueux de l'environnement et d'un prix abordable. Les recherches se poursuivent encore activement : étude des polyacrylates de cuivre ou de zinc, de revêtements anti-adhésifs à basse énergie de surface (élastomères de silicone, époxyfluorés), de biocides analogues à ceux qui sont émis par des organismes marins (éponges de mer, coraux, tunicates), de polymères bactéricides (Périchaud, 2003). Des gammes de produits de substitution sont aujourd'hui proposées par les fabricants. Leur marché est segmenté en fonction du type de bateau.

10.2.2.2 Catalyseur dans la production de substances pour le cuir

D'autres sels d'étain peuvent jouer le rôle de catalyseur.

10.3 DOCUMENTATION DES ASPECTS ECONOMIQUES

10.3.1 Peintures antisalissures

La majorité, voire la totalité, des producteurs de peintures antisalissures ayant déjà supprimé le TBT de leurs compositions, les coûts liés à la substitution de ce polluant dans les années à venir devraient être relativement limités. Pour les grands producteurs très avancés dans la recherche (cinq ou six grands producteurs mondiaux, tous ou la plupart présents en France), cette substitution n'est pas source de difficultés. L'impact économique sur les plus petits producteurs se laisse moins aisément apprécier.

10.3.2 Autres usages

Une analyse plus approfondie auprès des différents utilisateurs industriels de TBT serait nécessaire pour évaluer l'impact économique lié à la mise en place de techniques de traitement des effluents ou à l'usage de produits de substitution.

10.4 REFERENCES

10.4.1 Liste des entreprises et organismes consultés

IFREMER

International Peinture

Université de Provence, laboratoire de chimie macromoléculaire

Université de Pau, laboratoire de chimie analytique

Spontex

Procter & Gamble

TFL

Centre technique du cuir

Tannerie-mégisserie Laurent

Centre technique du bois

CECIL

10.4.2 Bibliographie

Université de Pau et des Pays de l'Adour, Agence de l'eau Adour-Garonne. 2001. Étude de spéciation des composés organostanniques sur eaux et sédiments du bassin Adour-Garonne.

Documents consultables sur le site de l'IFREMER (www.ifremer.fr) :

- IFREMER. Dragages et environnement marin. TBT.
- IFREMER. Environnement ressources. Tributylétain.
- IFREMER. Département Polluants Chimiques. TBT.

- IFREMER, MEDD (ex MATE). 1999. Surveillance du milieu marin. Travaux du réseau national d'observation de la qualité du milieu marin.

Périchaud A. 2003. Les peintures antisalissures marines. L'actualité chimique, juin 2003.

Sites Internet de grands fabricants de peintures marines :

- www.sigmacoatings.com ;
- www.jotun.com.

11. TRICHLOROBENZENE, TCB (FICHE PROVISOIRE)

11.1 SITUATION PRESENTE

11.1.1 Définition et caractéristiques principales

On distingue plusieurs isomères de trichlorobenzène (ou TCB) : le 1,2,3-trichlorobenzène (numéro CAS 87-61-6), le 1,2,4-trichlorobenzène (numéro CAS 120-82-1) et le 1,3,5-trichlorobenzène (numéro CAS 108-70-3).

11.1.2 Réglementation

Le trichlorobenzène est couvert par plusieurs textes réglementaires :

- la directive 1999/13/CE sur les composés organiques volatils (COV)¹¹² ;
- la directive 86/280/CEE¹¹³ qui fixe des valeurs limites d'émission et des standards de qualité ;
- l'annexe 2 de la stratégie OSPAR concernant les substances dangereuses (OSPAR, 2000).¹¹⁴

11.1.3 Production et vente

D'après Corden (2000), on répertoriait en 1994-1995 deux producteurs de 1,2,4-TCB dans l'Union européenne qui en produisaient 7 000 tonnes par an. Un troisième producteur a commencé à en fabriquer en 1997-1998, avec une production d'environ 3 000 tonnes par an (ce qui a réduit légèrement la production des deux autres). 80 % de la production est exportée hors de l'Union européenne.¹¹⁵ Les sites de production sont principalement en Belgique et en Allemagne et dans une moindre mesure en Espagne et en Italie.¹¹⁶

¹¹² Directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations.

¹¹³ Directive 86/280/CEE du Conseil du 12 juin 1986 concernant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de certaines substances dangereuses relevant de la liste I de l'annexe de la directive 76/464/CEE.

¹¹⁴ Corden, C. 2000. Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive. Risk & Policy Analysts Limited, Prepared for European Commission, Directorate-General Environment.

¹¹⁵ Corden, C. 2000. Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive. Risk & Policy Analysts Limited, Prepared for European Commission, Directorate-General Environment.

¹¹⁶ Site Internet d'Euro Chlor.

11.1.4 Utilisations

11.1.4.1 Utilisateurs intentionnels

À cause des importantes exportations, seules 1 400 tonnes par an de TCB étaient utilisées dans l'Union européenne en 1994-1995. Il est principalement utilisé comme intermédiaire chimique, particulièrement pour certains herbicides, pigments et teintures (1 100 tonnes par an) et comme solvant de procédé (200 tonnes par an). Il a également été utilisé comme produit de teinture, lubrifiant et additif (100 tonnes par an en 1994-1995). Il semble être utilisé en outre dans certains produits pharmaceutiques. Depuis cette époque, les deux producteurs européens de cette période disent avoir arrêté de vendre du 1,2,4-TCB pour les usages à l'air libre. L'utilisation comme agent de teinture a également été volontairement éliminée.¹¹⁷

D'après Euro Chlor, le 1,2,4-trichlorobenzène est seulement utilisé en tant qu'intermédiaire chimique, particulièrement pour certains herbicides, pigments et teintures. Le 1,2,3-TCB et le 1,2,4-trichlorobenzène sont utilisés comme agents de teinture.¹¹⁸

11.1.4.2 Usages historiques

Le TCB a été utilisé comme colorant dans l'industrie du textile.

L'Europe a cessé d'utiliser les TCB comme fluides diélectriques (application qui fut importante).¹¹⁹

11.1.4.3 Usages non intentionnels

Le TCB est également formé lors de certains procédés de combustion et lors de la production de lindane.¹²⁰

11.1.5 Rejets et présence dans l'environnement

11.1.5.1 Rejets lors d'utilisation de produits

Le TCB peut être émis dans l'environnement lors de la production, la préparation et l'utilisation de la substance. Un sondage effectué en 1997 auprès de 78 sites européens produisant ou utilisant du TCB estimait les émissions dans l'eau à 553 kg/an et celles dans l'air à 351 kg/an.¹²¹

11.1.5.2 Présence dans l'environnement

Dans le Rhin, le TCB est considéré comme substance prioritaire depuis 1987. Chaque année, entre 1990 et 2000, les concentrations en 1,2,3-TCB, 1,2,4-TCB et 1,3,5-TCB dans le Rhin ont été sensiblement inférieures aux objectifs de référence (le percentile de 90, ou

¹¹⁷ Corden, C. 2000. Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive. Risk & Policy Analysts Limited, Prepared for European Commission, Directorate-General Environment.

¹¹⁸ Site Internet d'Euro Chlor (<http://www.eurochlor.org>).

¹¹⁹ Site Internet d'Euro Chlor (<http://www.eurochlor.org>).

¹²⁰ Site Internet d'Euro Chlor (<http://www.eurochlor.org>).

¹²¹ Site Internet d'Euro Chlor (<http://www.eurochlor.org>).

le double du percentile 50, est inférieur à la moitié de l'objectif de référence), sauf en 1993 et 1994 pour le 1,2,4-TCB, pour lequel les concentrations étaient alors proches des objectifs de référence.¹²²

D'après la DRIRE Rhône-Alpes, les rejets de TCB de 168 établissements industriels de la région, parmi les plus émetteurs, se sont élevés à 8 137 g/j en 1993 et à 4 804 g/j en 1998. Ceux de 1,2,4-TCB se sont élevés à 17 897 g/j en 1993 et à 3 254 g/j en 1998. En 1998, pour le TCB comme pour le 1,2,4-TCB, ces rejets provenaient à plus de 99 % des 47 établissements du secteur de la chimie/pétrochimie (notamment l'usine Atofina de Jarrie qui doit faire une auto surveillance journalière pour les TCB, la plate-forme Rhodia de Pont de Claix et l'usine Rhodia organique à Saint Fons). Une part marginale provient de cinq établissements de traitement de déchets/régénération de solvants, de quatre stations d'épuration, de huit établissements de peinture et de trois tanneries. En 1993, 26 établissements de textile émettaient des quantités importantes de TCB (15 % des rejets totaux de 1,2,4-TCB et 42 % de ceux des TCB) mais ils n'en émettaient plus en 1998.¹²³

En Midi-Pyrénées, la pelleterie (tannerie) Rial à Briatexte (Tarn) émettait 305 g/j de 1,2,4-TCB en 1997.¹²⁴

11.2 MOYENS POUR BAISSER LES REJETS

Il est sans doute difficile de trouver des substituts pour le trichlorobenzène utilisé dans l'industrie pharmaceutique.¹²⁵

11.3 DOCUMENTATION DES ASPECTS ECONOMIQUES

Les données à ce sujet n'ont pas encore été collectées à ce stade de l'étude.

11.4 REFERENCES

Braun, M, Besozzi, D, Herata, H, Falcke, H, van Dokkum, R, Langenfeld, F et al. 2003. Rhin - Inventaire 2000 des émissions de substances prioritaires. Commission Internationale pour la Protection du Rhin.

¹²² Braun, M, Besozzi, D, Herata, H, Falcke, H, van Dokkum, R, Langenfeld, F et al. 2003. Rhin - Inventaire 2000 des émissions de substances prioritaires. Commission Internationale pour la Protection du Rhin.

¹²³ DRIRE Rhône-Alpes. 2001. 2^{ème} inventaire des rejets de micropolluants dans 168 établissements industriels de la région Rhône-Alpes. Direction régionale de l'industrie, de la recherche et de l'environnement Rhône-Alpes, ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement.

¹²⁴ DRIRE Midi-Pyrénées. 1998. Résultats de la campagne de mesures des 132 substances toxiques dans les rejets aqueux des principaux industriels de Midi-Pyrénées. Direction régionale de l'industrie, de la recherche et de l'environnement Midi-Pyrénées, Division environnement industriel.

¹²⁵ Corden, C. 2000. Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive. Risk & Policy Analysts Limited, Prepared for European Commission, Directorate-General Environment.

Corden, C. 2000. Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive. Risk & Policy Analysts Limited, Prepared for European Commission, Directorate-General Environment.

DRIRE Midi-Pyrénées. 1998. Résultats de la campagne de mesures des 132 substances toxiques dans les rejets aqueux des principaux industriels de Midi-Pyrénées. Direction régionale de l'industrie, de la recherche et de l'environnement Midi-Pyrénées, Division environnement industriel.

DRIRE Rhône-Alpes. 2001. 2^{ème} inventaire des rejets de micropolluants dans 168 établissements industriels de la région Rhône-Alpes. Direction régionale de l'industrie, de la recherche et de l'environnement Rhône-Alpes, ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement.

Site Internet d'Euro Chlor : <http://www.eurochlor.org>.

CONCLUSION

Ce rapport a étudié relativement précisément six des onze substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau : les chloroalcanes C10-C13, le di(2-éthylhexyl)phtalate ou DEHP, l'hexachlorobenzène, l'hexachlorobutadiène, les nonylphénols et leurs éthoxylates et le pentachlorobenzène. Il aborde plus brièvement les cinq autres substances : le cadmium et ses composés, les hydrocarbures aromatiques polycycliques ou HAP, les pentabromodiphényléthers, le tributylétain et le trichlorobenzène.

L'élimination de tous les rejets, émissions et pertes dans l'environnement de ces substances prioritaires dangereuses, prévue par la directive cadre sur l'eau, sera plus ou moins facile en fonction des composés.

La plupart de ces substances sont considérées comme dangereuses depuis plusieurs années. Les industriels ont fait preuve d'anticipation et ont cherché à leurs trouver des produits de substitution depuis quelque temps. Certaines d'entre elles, notamment pour des raisons d'ordres sanitaire et environnemental ne sont déjà plus produites ni utilisées en France, voire en Europe.

Certaines des utilisations restantes semblent plus difficiles à supprimer, pour des raisons de disponibilité de produits de substitution, de coût ou de sécurité. Les petites et moyennes entreprises, notamment dans les secteurs du cuir et du textile, sont en outre assez dépendantes de leurs fournisseurs de produits chimiques et ne peuvent pas forcément exiger de ceux-ci qu'ils suppriment ces substances dangereuses prioritaires de la formulation de leurs produits.

Pour le pentachlorobenzène, l'élimination de tout rejet et émission ne posera sans doute aucune difficulté dans la mesure où ce produit, qui n'est déjà plus ni produit, ni utilisé en France, ne semble pas non plus présent dans l'environnement.

L'hexachlorobenzène et l'hexachlorobutadiène ne sont plus produits ni utilisés en France. Il existe toutefois encore des sources de rejet de ces substances, principalement la production et l'utilisation de certains solvants chlorés, activités dont ces deux substances sont des sous-produits. A priori des méthodes de traitement existent pour les éliminer des rejets aqueux. Nous n'avons pas pu obtenir de données précises sur le coût ou l'efficacité de ces techniques.

Les chloroalcanes C10-C13 ne sont plus produits en France et ils ont vu leur utilisation décroître très fortement depuis une dizaine d'années. Des produits de substitution existent pour la plupart de leurs usages. Il semble toutefois qu'une substitution totale de ces substances puisse poser des problèmes de sécurité dans la mesure où elles bénéficient de propriétés ignifugeantes particulières.

Certains usages du DEHP (di(2-éthylhexyl)phtalate) sont déjà interdits. Des produits de substitution existent pour les usages restants (plastifiant de PVC) mais ils ne présentent pas un aussi bon rapport qualité / prix.

Les nonylphénols sont utilisés dans la production de plastiques et surtout dans celles d'éthoxylates de nonylphénols. Ceux-ci sont utilisés dans de très nombreux secteurs d'activité. Les données que nous avons pu rassembler sur les différents usages des éthoxylates de nonylphénols sont assez fragmentaires et le plus souvent uniquement qualitatives. Il semble cependant que dans de nombreux secteurs d'activité il soit possible de leur trouver des produits de substitution à un coût acceptable. Toutefois pour le secteur du nettoyage industriel, les émissions potentielles sont importantes et les possibilités de

substitution semblent pénétrer plus lentement le secteur, peut-être pour des raisons de coût proportionnellement plus grand que pour d'autres acteurs. Pour le secteur du textile, des alternatives sont sans doute disponibles, à un coût supportable, la profession ne semble pas encore avoir cherché dans son ensemble à les adopter. Des données manquent pour un certain nombre de secteurs, notamment celui de la métallurgie.

Quelles que soient les substances considérées, que ce soit à propos de leur production, de leurs usages, des moyens de ne plus les émettre et des coûts associés, les informations que nous avons collectées sont assez parcellaires, le plus souvent plus qualitatives que quantitatives. Des consultations plus approfondies des secteurs d'activité concernés, dans la mesure où ceux-ci seraient disposés à diffuser les informations dont ils disposent, pourraient permettre de mieux appréhender les coûts que risque de provoquer l'application de la directive cadre sur l'eau.